THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR À L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 25 Mai 2016

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX, MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATÉRIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par :

Salomé PARENT

Mécanismes de déformation élémentaires des phases MAX : analyses par essais de microdéformations

Directeurs de thèse : **Christophe TROMAS** et **Anne JOULAIN**

Soutenance prévue le 07 Décembre 2021

Devant la Commission d'Examen

JURY

Frédéric MOMPIOU	Chargé de Recherche CNRS, CEMES, Toulouse	Rapporteur
Marc VERDIER	Directeur de Recherche CNRS, SIMAP, Grenoble	Rapporteur
Lucile JOLY-POTTUZ	Maître de Conférence, MATEIS, Lyon	Examinatrice
Edgar RAUCH	Directeur de Recherche CNRS, SIMAP, Grenoble	Examinateur
Thierry CABIOC'H	Professeur des Universités, Institut Pprime, Poitiers	Examinateur
Anne JOULAIN	Professeur des Universités, Institut Pprime, Poitiers	Directrice de thèse
Christophe TROMAS	Professeur des Universités, Institut Pprime, Poitiers	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier ma famille, mon père Franck, ma mère Isabelle, mon dadou Steph, mon frère Timéo et enfin ma sœur Servane. Ils m'ont accompagné durant toutes ces années et m'ont continuellement aidé à m'améliorer et à progresser. Je souhaite aussi remercier toute ma famille, qui m'a aidé dans ma vie étudiante et qui m'a aussi soutenu du premier jour de mon arrivée sur Poitiers jusqu'à ma soutenance. Un grand merci à Thomas qui m'a permis d'arriver où je suis et qui m'a fait grandir à ses côtés en me questionnant continuellement sur le monde qui nous entoure. Il m'a apporté le courage et la motivation nécessaire à l'accomplissement de ces années universitaires.

Je souhaite également remercier mes encadrants, Christophe Tromas et Anne Joulain, sans qui je ne serais pas allée bien loin dans cette aventure qu'est la thèse. Je les remercie chaleureusement pour leurs conseils, leurs expertises et pour tout le savoir qu'ils m'ont transmis et qui n'est pas des moindres. J'ai énormément appris à leurs côtés et je leur en suis énormément reconnaissante.

Je tiens à remercier mes rapporteurs, Frédéric Mompiou et Marc Verdier, ainsi que les autres membres de mon jury, Lucile Joly-Pottuz, Edgar Rauch et Thierry Cabioch', qui ont accepté de rapporter et d'évaluer mon travail de thèse.

Je remercie aussi toute l'équipe pédagogique de l'Université de Poitiers, pour son implication et pour les cours d'une grande qualité. Tout particulièrement, je remercie Marie-Laure David, pour la clarté de ses explications et pour son implication envers les étudiants, pour avoir fait du covoiturage jusqu'à Châtellerault, ainsi que pour sa bonne humeur et son humour. Merci aussi à Partick Chartier pour sa très grande gentillesse, à Thierry Girardeau pour la qualité de son enseignement et son calme à toute épreuve, et à Fabien Paumier, qui a failli me faire pleurer après ma soutenance, et avec qui les TDs de vibration étaient plus léger. Merci aussi à Julien Godet et Julien Durinck pour leurs humours jamais inégalés. Merci aussi à Christophe Tromas pour la qualité de ses cours et pour ses très grandes connaissances. Et enfin merci à Anne Joulain pour sa pédagogie et pour la clarté de ses enseignements.

Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont aidé durant ces trois années et sans qui ce travail n'aurait pas aussi bien abouti. Je remercie donc chaleureusement Bruno Lamongie et Claude Veillon, pour leurs travaux parfaits et pas toujours évidents, sur les supports d'échantillons ; Marc Marteau et Frédéric Gacioch ; Anne-Marie Archambault, pour son aide en salle de chimie et sans qui les journées de polissage seraient devenues interminables et sans grande saveur ; Marie-Noëlle Branlé qui a toujours été présente et très réactive lors de mes nombreux problèmes informatiques, ainsi que pour nos nombreuses discussions « création »; et enfin Kévin Dessioux, qui m'a aussi aidé pour tout et n'importe quoi, mais qui surtout me faisait rire en toute circonstance et qui a ainsi apporté de la convivialité à ces longues journées. Je souhaite également remercier Frédéric Pailloux pour son aide avec les microscopes électroniques à transmission ainsi que pour les nombreuses réponses qu'il a apportées à mes questions. Merci aussi à Dominique Eyidi pour sa formation sur le microscope électronique à balayage.

Par ailleurs, je souhaite remercier Thierry Ouisse pour les échantillons de très grande qualité qu'il nous a fournis et qui nous ont permis d'avoir des résultats remarquables. Merci à Gilles Renou pour ses expériences ACOM-ASTAR incomparables, qui ont su faire la différence dans les résultats de mes travaux de thèse. Un grand merci à Hadi Bahsoun pour sa formation au FIB ainsi que pour les nombreuses expériences (extractions de lames de microscopie et expériences EBSD sur les micropiliers), qu'il a brillamment réussi. Je remercie également Patrick Villechaise pour la réalisation

des expériences EBSD ainsi que pour son implication quant à la réussite de l'obtention des données d'orientation obtenues sur les micropiliers. Merci à Alexis Nicolay, qui m'a montré comment faire fonctionner MTEX. Je souhaite aussi de nouveau remercier Frédéric Mompiou pour son logiciel PYCOTEM, qui m'a été d'une précieuse aide et qui a été mis à la disposition de la communauté scientifique gratuitement.

Un grand merci aussi à mes amies Dorine, Amandine et Coline, qui m'ont toujours soutenue durant ce parcours et qui m'ont écouté me plaindre en étant toujours de mon côté. J'espère pouvoir faire de même pour vous un jour.

Enfin, je souhaite aussi remercier mes amis doctorants sans qui les journées auraient été bien ennuyeuses. Je remercie donc Florian Brenet, pour toutes ces années que l'on a passées ensemble, pour nos discussions mangas, nos pauses cafète, ainsi que pour tout le reste. Cela n'a pas dû être facile de venir à ma soutenance deux jours avant la tienne, mais tu étais présent. Encore merci. Je remercie aussi mon deuxième collègue de bureau, qui n'est pas resté longtemps, Romain Gautier, mais avec qui nous avons échangé et m'a aussi montré plein de logiciels très pratiques. Merci à mon autre collègue de bureau, Thibault Choquet pour son humour, pour nos discussions mangas et aussi parce que tu étais le seul qui parlait Disney avec moi. Merci à mes deux derniers collègues de bureau (eh oui, il y en a eu beaucoup), Florent Mignerot et Thomas Bilyk. Vous étiez dans un autre bureau, mais avez fini par venir dans le nôtre avec Florian. Merci à Florent pour son aide précieuse lors de mes questionnements sur le FIB et sur la fabrication des micropiliers. Mais aussi pour ta présence et nos discussions. Je remercie de nouveau Thomas, qui a aussi égayé mes journées de travail et à qui j'allais parler quand j'en avais marre de travailler et qui était aussi mon partenaire de coinche. Dans cette optique, je souhaite aussi remercier Benjamin Bertin, Andreas Jamming et Maxime Guillotte, pour toutes les parties de coinche que l'on a pu faire entre midi et deux, voire plus… Merci à vous tous pour les moments que l'on a partagés, qui ont aussi souvent fini au Moe's. Merci aussi à notre dernière recrue Valentin Gazagne, même si vous étiez insupportables avec Florian, tes passages dans le bureau étaient plus qu'apprécier, ainsi que pour ta très grande connaissance en rhum. Tu as amené de la fraicheur et de la joie de vivre dans le bureau. Et enfin, merci à tous mes collègues doctorants et bon courage pour la suite !!

Table des matières

Remerciements 3

Introduction Générale 1

Chapitre 1 3

État de l'Art 3

1.1. Présentation des phases MAX 3

1.1.1. Généralités 3

1.1.2. Structure cristallographique 4

1.1.3. Synthèse 5

1.1.4. Comportement mécanique des phases MAX 7

1.2. Plasticité dans les hexagonaux 9

1.2.1. Glissement de dislocations 9

1.2.2. Kink Bands 11

1.2.2.a) Définition 11

1.2.2.b) Exemples 13

1.2.3. Maclage 14

1.2.3.a) Introduction 14

1.2.3.b) Définition 15

1.2.3.c) Formation des macles de déformation 16

1.2.3.d) Observation des macles 17

1.3. Mécanismes de plasticité dans les phases MAX : état de l'art 18

1.3.1. Dislocations dans le plan de base 19

1.3.1.a) Mur de dislocations 19

1.3.1.b) Empilement de dislocations et réseaux 20

1.3.1.c) Kink Bands dans les phases MAX 22

1.3.2. Incipients Kink Bands (IKB) 23

1.3.3. Dislocations hors plan de base 23

1.3.4. Défauts d'empilement 24

1.3.5. Compression de micropiliers 25

1.3.6. Ripplocations 26

1.3.7. Du maclage dans les phases MAX ? 26

Chapitre 2 29

Matériels et Méthodes 29

2.1. Préparation des échantillons 29
2.1.1. Synthèse 29
2.1.1.a) Synthèse des échantillons de Ti_2AlN par Pressage Isostatique à Chaud (HIP) 29
2.1.1.b) Synthèse des échantillons de Cr_2AlC par croissance en solution sous haute température 30
2.1.2. Polissage des échantillons 31
2.2. Nanoindentation 32
2.2.1. U-NHT – Anton Paar 32
2.2.2. Alemnis Standard Assembly (ASA) 33
2.2.3. NanoTest Platform 3 de Micro Materials 34
2.2.4. Analyse des courbes d'indentation 34
2.3. Sonde Ionique Focalisée (FIB) 36
2.3.1. Fabrication de micropiliers 36
2.3.2. Compression de micropiliers in situ 37
2.3.3. Extraction de lames de microscopie 38
2.4. Microscopie à Force Atomique (AFM) 39
2.5. Microscopie Électronique en Transmission (MET) 40
2.6. Étude des orientations et des désorientations cristallographiques 41
2.6.1. Cartographie Automatisée d'Orientation Cristallographique (ACOM-ASTAR) 41
2.6.1.a) Angles d'Euler et représentation graphique d'orientations 41
2.6.1.b) Principe de la technique ACOM-ASTAR 43
2.7. Logiciels d'analyse 47
2.7.1.a) ATEX 47
2.7.1.b) MATLAB-MTEX 47
2.7.1.c) PYCOTEM 47
Chapitre 3 49
Maclage de déformation dans la phase MAX Ti_2AlN 49
3.1. Contexte de l'étude 49
3.1.1. Introduction 49
3.1.2. Contexte et démarche 49
3.2. Étude de la surface et du volume 50
3.3. Analyse fine des dislocations 51
3.4. Mise en évidence de domaines de forte désorientation (DFD) 53
3.5. Cartographies d'orientation et projection stéréographique 54
3.6. Étude des désorientations locales 55
3.6.1. Analyse des dislocations dans la zone faiblement déformée sous les DFD 55

3.6.2. Étude des domaines de fortes désorientations (DFD) 57
3.6.3. Analyse fine d'un DFD 58
3.6.4. Variation des désorientations le long d'un joint de forte désorientation 59
3.6.5. Hypothèse : le maclage déformation 60
3.7. Recherche du maclage de déformation 60
3.7.1. Méthode d'analyse 60
3.7.2. Maclage de déformation de famille {11-22} 62
3.7.2.a) Mise en évidence du maclage {11-22} 62
3.7.2.b) Vérification du maclage avec les projections stéréographiques globales 63
3.7.2.c) Variants de macle 63
3.7.2.d) Proposition de scénario pour la formation des macles de famille {11-22} 65
3.7.3. Mise en évidence d'une deuxième famille de macles 66
3.8. Synthèse et conclusion 68
Chapitre 4 71
Déformation plastique induite par indentation sphérique dans le Cr_2AlC monocristallin 71
4.1. Contexte de l'étude 71
4.1.1. Problématique 71
4.1.2. Choix de l'orientation du plan de base 71
4.2. Étude de la surface et du volume de déformation 72
4.2.1. Nanoindentation sphérique 72
4.2.1.a) Faible charge 72
4.2.1.b) Forte charge 73
4.2.2. Corrélation entre la surface et le volume de déformation 76
4.2.3. Mise en évidence du maclage de déformation dans Cr_2AlC 77
4.2.3.a) Analyse du maclage de déformation de famille {11-24} 77
4.2.3.b) Retour sur le défaut S : couplage entre l'analyse de surface et de volume 80
4.3. Analyse de la structure de dislocations 82
4.3.1. Caractérisation globale 82
4.3.2. Zone A 83
4.3.3. Zones B et C 84
4.3.4. Étude des analyses d'une lame de microscopie à 15° du plan de base 86
4.3.5. Étude du défaut Échelle (L) : zone D 88
4.3.5.a) Description globale 88
4.3.5.b) Caractérisation des vecteurs de Burgers des dislocations 89
4.3.5.c) Analyse du plan des dislocations de type B 92
4.4. Synthèse et conclusion 93

Chapitre 5 95
Compression de micropiliers 95
5.1. Introduction 95
5.1.1. Objectif 95
5.1.2. Conditions expérimentales générales 95
5.2. Observation de glissement basal dans les micropiliers 96
5.2.1. Plan de base à 45° de la surface de l'échantillon 96
5.2.1.a) Glissement basal observé sur le micropilier P-Cr-45-053 96
5.2.1.b) « Écrasement » du micropilier P-Cr-45-051 avec le poinçon plat de l'indenteur . 98
5.2.2. Cisaillement dans un micropilier orienté plan de base debout 100
5.3. Identification du maclage par compression de micropiliers 104
5.3.1. Vue d'ensemble 104
5.3.2. Aperçu de quelques micropiliers 105
5.3.3. Initiation de la plasticité : cisaillement dans un plan (1-100) 108
5.3.4. Mise en évidence du maclage de déformation dans le micropilier P-Cr-90-024 112
5.3.4.a) Analyse des données *in situ* 112
5.3.4.b) Première approche sur l'étude des données d'orientation cristallographique .. 114
5.3.4.c) Recherche du maclage de déformation de famille {11-24} 116
5.3.4.d) Désorientation à l'intérieur des bandes maclées 119
5.3.4.e) Mise en évidence du maclage de type {11-24} et {11-22} 121
5.3.4.f) Proposition de scénario explicatif de la formation des macles 123
5.4. Synthèse et conclusion 124
Conclusion Générale 127
Annexe A 131
Réalisation de micropiliers de section carrée avec NanoBuilder 131
Annexe B 137
Script utilisé sous MTEX pour les données ACOM-ASTAR et EBSD 137
Références Bibliographiques 143

Introduction Générale

Les phases $M_{n+1}AX_n$ sont des matériaux nanolamellaires de structure hexagonale, constituée en une alternance de plans métalliques, de couches de carbure ou de nitrure (Barsoum, 2000; Barsoum and El-Raghy, 2001). Depuis de nombreuses années, ils sont étudiés pour leurs propriétés atypiques. Ils possèdent à la fois des propriétés des céramiques et des métaux, à savoir : bonnes conductivités thermique et électrique, résistance à l'oxydation et à la corrosion, capacité à être usiné, ductilité aux hautes températures et résistance aux chocs thermiques (Barsoum, 2013). Ces propriétés permettent d'envisager de nombreuses applications, en particulier, comme matériaux de structure, ou pour des applications à haute température, par exemple dans l'aéronautique et le nucléaire.

En ce qui concerne leurs mécanismes de déformation, il est bien admis que le glissement de dislocations dans le plan de base est un mécanisme de déformation courant dans les phases MAX, engendrant des empilements de dislocations, des réseaux, des murs, ainsi que des kink bands (Zhang et al., 2020). Ce dernier mode de déformation est fréquemment associé à de la délamination pour des raisons de compatibilité géométrique (Sun et al., 2005; Gilbert et al., 2000). Du glissement hors plan de base a également été rapporté dans la littérature dans des phases MAX déformées à haute température (Guitton, Joulain, et al., 2014; Zhang et al., 2015) ou sous des conditions particulières de chargement comme la nanoindentation (Tromas et al., 2011). Les phases MAX présentent une transition fragile-ductile. En effet, cette dernière apparaît autour de 800°C et 1100°C et n'est pas encore entièrement comprise (Barsoum and Radovic, 2004; Zhang and Sun, 2005; Guitton, Joulain, et al., 2014).

Une des originalités des phases MAX est leur comportement lors d'essais cyclés. Les phases MAX montrent alors un comportement hystérétique sur les courbes de force-déplacement. Un modèle très populaire pour expliquer ce phénomène à l'échelle élémentaire est le modèle des Incipient Kink Bands (IKB) proposé par Michel Barsoum. Défendu pendant de nombreuses années (Barsoum et al., 2005; Poon et al., 2011; Benitez et al., 2016; Barsoum and Tucker, 2017), ce modèle a finalement été réfuté par son auteur. De nombreuses hypothèses alternatives ont été proposées afin d'expliquer ce phénomène hystérétique, mais elles n'ont pas été validées à part entière. À ce jour, le dernier des modèles proposé est celui des ripplocations. Ce nouveau modèle est largement discuté par la communauté scientifique et n'a toujours pas de preuve expérimentale.

Ainsi, la connaissance des mécanismes de déformation des phases MAX demeure incomplète. Les phases MAX ont été décrites comme des matériaux extraordinaires. Une volonté de vouloir expliquer leur comportement par des mécanismes atypiques a marqué leur histoire. Il est vrai que le seul glissement des dislocations dans le plan de base ne suffit pas à accommoder toute la déformation pouvant avoir lieu dans les phases MAX. Il est donc légitime de chercher d'autres mécanismes de déformation. Le maclage, qui est un des mécanismes classiques de déformation dans les matériaux à structure hexagonale, a été jusqu'à présent systématiquement exclu du débat pour les phases MAX. Non seulement son observation n'a jamais été rapportée, mais son impossibilité a été affirmée dès les premières publications en se basant sur le trop grand rapport des paramètres de mailles $^{c}/_{a}$ dans les phases MAX. Le maclage de déformation est un mécanisme qui permet pourtant de réorienter localement le cristal et ainsi d'avoir un nombre de modes de déformations indépendants plus important. Il représente donc une piste sérieuse et relativement classique dans les matériaux à structure hexagonale. Il est à envisager pour comprendre la déformation des phases MAX, quand le glissement dans le plan de base ne peut pas être activé. Wilgens Sylvain (Sylvain, 2016) a observé

récemment des microstructures originales de déformations dans la phase MAX Ti_2AlN déformée par indentation à 800°C. La forme de la microstructure et les désorientations constatées par microscopie électronique en transmission évoquaient fortement le maclage. Dans cette thèse, nous nous proposons d'analyser en détail les microstructures de déformations et de tester l'hypothèse du maclage. Afin de s'affranchir de l'arrangement des grains et des effets spécifiques aux joints de grains, notre étude sera donc réalisée dans des conditions identiques aux matériaux monocristallins. Soit sur des monocristaux de Cr_2AlC sous forme de plaquette ; soit sur des échantillons polycristallins de Ti_2AlN, en travaillant par essais de microdéformation à l'échelle de grains individuels. Dans tous les cas, nous mettrons en œuvre des essais de déformation micromécaniques (nanoindentation, compression de micropiliers) afin de limiter l'étendue de zones plastiques et d'en identifier les éléments caractéristiques à l'échelle des défauts élémentaires (dislocations). De plus, la localisation de ces déformations permettra d'utiliser successivement plusieurs techniques de caractérisation complémentaires en volume (MET et cartographie d'orientation) et en surface (AFM et MEB).

Le travail présenté dans cette thèse se divise en cinq chapitres. Le contexte de l'étude sur les différents mécanismes de déformation présents dans les matériaux de structure hexagonale en générale et dans les phases MAX en particulier sera présenté dans un premier chapitre. Le second chapitre portera sur la présentation des échantillons, ainsi que sur les différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées, permettant la mise en évidence du maclage de déformation. Les logiciels, qui ont servi à l'analyse des données d'orientation cristallographique, seront aussi présentés dans ce second chapitre. Le chapitre suivant portera sur l'analyse de la déformation induite par nanoindentation, avec une pointe Berkovich, sur la phase MAX polycristalline de Ti_2AlN. Les expériences ainsi réalisées ont été effectuées pendant une précédente thèse (Sylvain, 2016), dans le cadre d'une collaboration. L'étude présentée dans ce chapitre portera sur l'analyse des images de microscopie électronique en transmission et sur la caractérisation des données d'orientation cristallographique, obtenues par la technique ACOM-ASTAR. Le quatrième chapitre reprendra la même méthodologie d'analyse que celle du troisième chapitre. Mais cette fois-ci, sur la phase MAX Cr_2AlC monocristalline, sollicité en nanoindentation sphérique dans une configuration où le plan de base est orienté à 90° de la surface indentée. La déformation induite sera caractérisée en utilisant toutes les techniques expérimentales rapportées précédemment. Le dernier chapitre présentera les résultats de déformation obtenus sur des micropiliers de Cr_2AlC monocristallin. Deux orientations du plan de base (45° et 90° de la surface) seront utilisées afin d'analyser la déformation lors des essais de compression. Les essais de compressions seront réalisés en *ex situ* pour les micropiliers avec le plan de base à 45° de la surface et en *in situ* pour les autres. L'analyse des déformations sera réalisée par microscopie électronique à balayage. Un couplage entre l'observation *in situ* des déformations avec les courbes de contraintes-déformation sera aussi amené. Une étude des données d'orientation cristallographique sur un des micropiliers sera aussi présentée, permettant ainsi que comprendre la nature des désorientations observées. De plus, une analyse sur la déformation induite, lors de la nanoindentation du sommet d'un micropilier, dont le plan de base se trouve à 90° de la surface, avec une pointe Berkovich sera introduite. À travers ces différentes analyses, nous montrerons que dans chaque cas, le maclage de déformation intervient de façon extrêmement significative dans le comportement mécanique de ces phases MAX.

Chapitre 1

État de l'Art

1.1. Présentation des phases MAX

1.1.1. Généralités

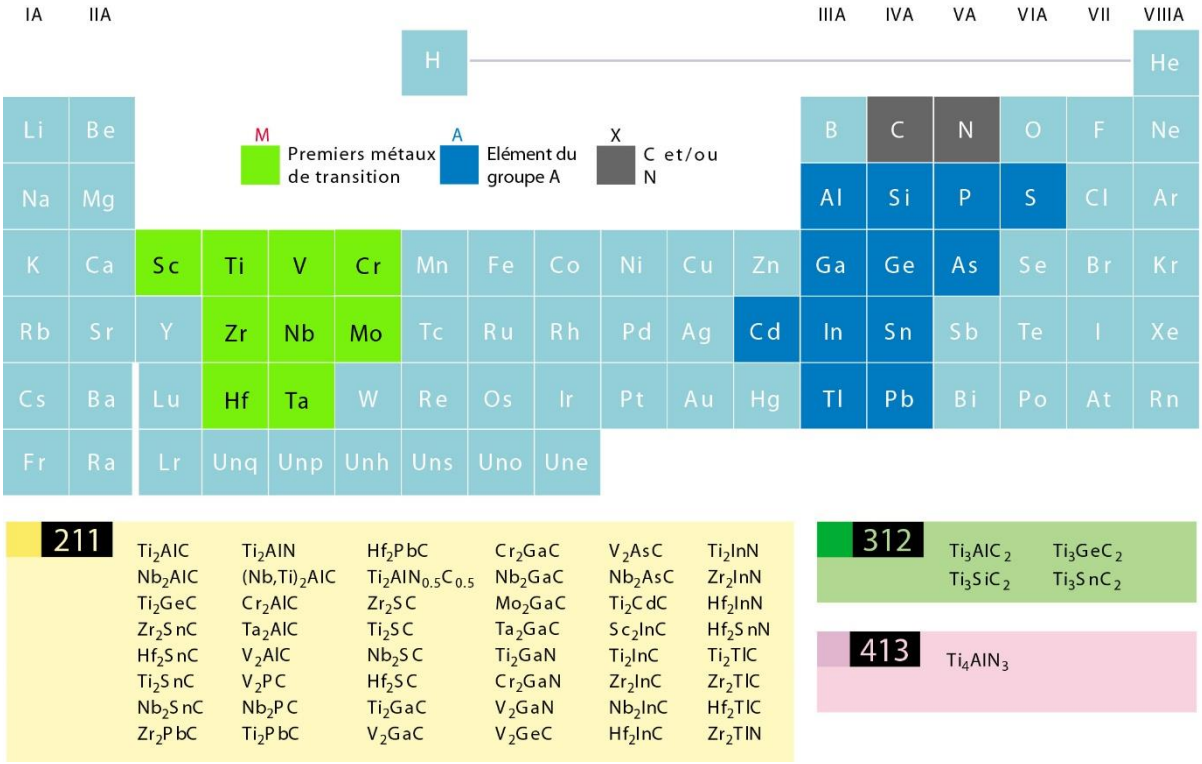


Figure 1-1 : Tableau périodique des éléments sur lequel sont mis en avant les éléments pouvant être utilisés à la synthèse des phases MAX : en vert les métaux, en bleu les éléments du groupe A et en gris l'azote et le carbone. Certaines des différentes phases MAX déjà synthétisées sont aussi rappelées, en insert, en fonction de leurs différentes cristallographies.

À partir de 1963, Jeitschko et Nowotny, ainsi que leurs collaborateurs, ont mis en évidence l'existence de nouveaux matériaux de structure hexagonale qu'ils ont désignés sous le terme de Phases H, tels que, Ti_2AlN et Cr_2AlC (Jeitschko et al., 1963a, 1963b, 1963c, 1964; Jeitschko and Nowotny, 1966; Nowotny, 1971; Schuster et al., 1980). Toutefois, ces matériaux n'ont pas été étudiés durant de nombreuses années et ce n'est qu'en 1996, que Barsoum et El-Raghy se sont intéressés de nouveau à la phase Ti_3SiC_2 (Barsoum and El-Raghy, 1996). Ils ont montré que ce matériau combinait certaines des propriétés des céramiques et des métaux : résistance à l'oxydation, ductilité aux hautes températures, capacité à être usiné et bonnes conductivité électrique et thermique. Puis, quelques années plus tard, Barsoum et ses collaborateurs ont nommé phases MAX un nouveau groupe de matériaux, dont les propriétés et la structure cristallographique étaient semblables au Ti_3SiC_2 (Barsoum, 2000; Barsoum and El-Raghy, 2001).

Les phases MAX, de formule $M_{n+1}AX_n$ avec n un entier compris entre 1 et 3, sont des matériaux nanolamellaires de structure hexagonale, dont le groupe d'espace est $P6_3/mmc$ (Barsoum, 2000; Barsoum and El-Raghy, 2001). Dans cette formule, M correspond à un métal de transition (Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr ou Mo), A est un élément appartenant aux colonnes IIIA à VIA (Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, S) et X représente l'azote ou le carbone. La Figure 1-1 présente les principaux éléments du tableau périodique entrant dans la composition des différentes phases MAX.

1.1.2. Structure cristallographique

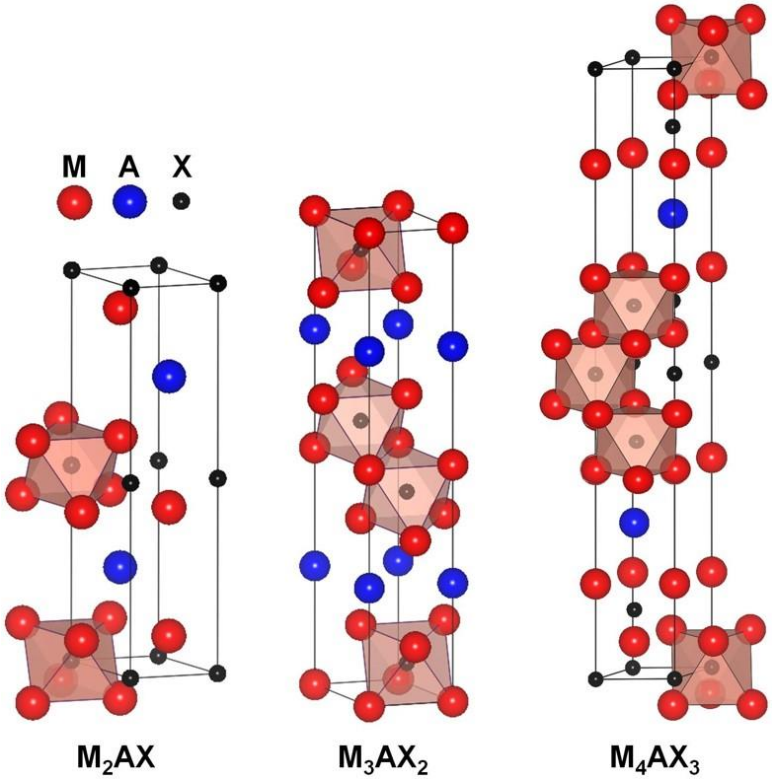


Figure 1-2 : Mailles cristallographiques des trois structures de phases MAX : M_2AX, M_3AX_2 et M_4AX_3.

Une phase MAX de formule M_2AX sera nommée 211, celle de formule M_3AX_2 sera appelée 312 et le nom 413 sera attribuée à la structure M_4AX_3. Les mailles cristallographiques de ces trois structures de phases MAX sont représentées en Figure 1-2 et peuvent être décrites comme une alternance d'empilements de n couches d'octaèdres de carbure/nitrure de métaux de transition et d'une couche d'élément A. La seule différence entre ces trois mailles cristallographiques est le nombre d'octaèdres compris entre deux couches d'éléments A. La phase MAX M_2AX contient un octaèdre et donc deux couches d'éléments M. Pour la phase MAX M_3AX_2, la maille contient deux octaèdres et donc trois couches de métaux de transition. Le Tableau 1-1 donne les différents paramètres de maille pour différentes phases MAX ainsi que leur rapport $^c/_a$.

La structure cristallographique des phases MAX présente une forte anisotropie, avec un rapport $^c/_a$ élevé (environ égal à 4 pour une structure 211, 6 pour une structure 312 et 7,8 pour une 413). Cette dernière va jouer un rôle important sur l'arrangement et l'orientation des grains dans les polycristaux ainsi que sur les propriétés mécaniques du matériau (Ouisse et al., 2015).

	a (Å)	c (Å)	$^{c}/_{a}$
Ti_2AlN	2,989	13,614	4,55
Ti_2AlC	3,04	13,60	4,47
V_2AlC	3,1	13,83	4,46
Zr_2SnC	3,40	12,13	3,57
Cr_2AlC	2,86	12,80	4,48
Ti_3AlC_2	3,075	18,578	6,04
Ti_3SiC_2	3,0665	17,671	5,76
Ti_3GeC_2	3,07	17,76	5,79
Ti_4AlN_3	2,988	23,372	7,82
Nb_4AlC_3	3,123	24,109	7,72

Tableau 1-1 : Paramètres de maille de différentes phases MAX avec leur rapport $^{c}/_{a}$ (Barsoum, 2000, Barsoum and El-Raghy, 2011).

1.1.3. Synthèse

Les phases MAX peuvent être synthétisées sous forme de film mince ou sous forme de matériau massif. Haemers *et al.* ont proposé une revue regroupant tous les protocoles de synthèse pour les phases MAX (Haemers et al., 2020). Nous nous limiterons ici aux deux techniques qui ont été utilisées dans cette thèse pour synthétiser des échantillons massifs : Pressage Isostatique à Chaud (HIP) et croissance en solution sous haute température.

Afin de synthétiser des phases MAX sous forme massive, la métallurgie des poudres est généralement utilisée (Eklund et al., 2010), et plus particulièrement le Frittage Flash (SPS) (Tian et al., 2007; Riley et al., 2006; Wang et al., 2004; Pan and Shi, 2007; Zhang et al., 2008), le Pressage à Chaud (HP) (Tang et al., 2002; Amini et al., 2008; Han et al., 2008) ou le Pressage Isostatique à Chaud (HIP) (Barsoum, 2000; El-Raghy et al., 1999; Tzenov and Barsoum, 2004; Barsoum et al., 1997). La Figure 1-3 permet de constater que la synthèse par HIP permet d'obtenir des polycristaux dont les grains, sous forme de lattes, sont orientés de manière aléatoire. Les dimensions des grains varient énormément en fonction des paramètres de synthèse utilisés (temps, température et pression). Elles peuvent fluctuer de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Le Tableau 1-2 résume une étude, menée par Barsoum *et al.* sur l'influence de la taille des grains et de la température sur la résistance du Ti_2AlC, du Ti_2AlN et de la solution solide $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ (Barsoum et al., 1997, 2000).

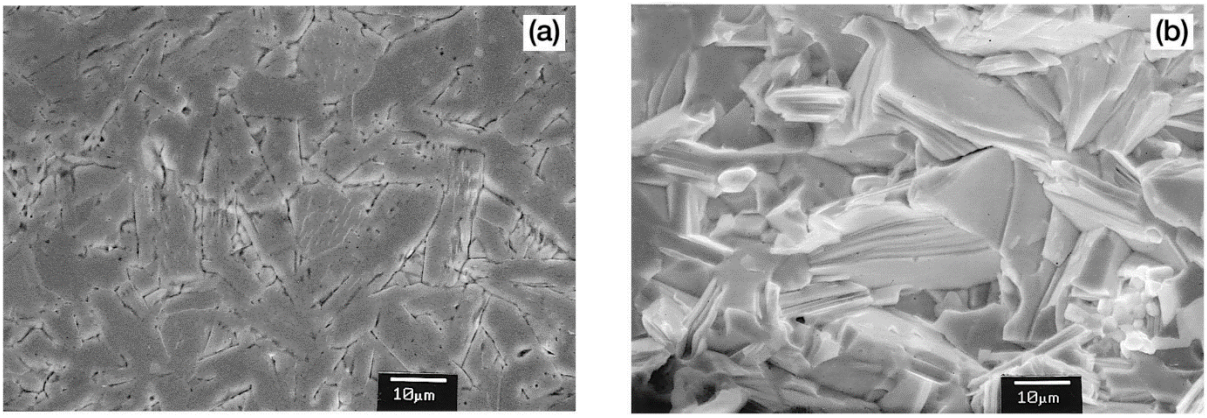


Figure 1-3 : Images de microscopie à balayage du Ti_3AlC_2 synthétisé par HIP de a) la surface polie et de b) la surface fracturée. D'après (Tzenov and Barsoum, 2004).

Composés	Tailles des grains (µm)	Contraintes à la rupture (MPa)						Références
		20°C	1000°C	1100°C	1150°C	1200°C	1300°C	
Ti_2AlC	20 – 25	540±21	435	402	-	340	270	(Barsoum et al., 2000)
	100 – 200	393	-	-	250	-	≈160	(Barsoum et al., 1997)
Ti_2AlN	100	381±26	340	335	-	280	155	(Barsoum et al., 2000)
	100 – 200	470	-	-	230	-	160	(Barsoum et al., 1997)
$Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$	20 – 25	810±80	560	540	-	275	172	(Barsoum et al., 2000)

Tableau 1-2 : Effet de la granulométrie et de la température sur les contraintes à la rupture (Barsoum et al., 2000).

Lors de la synthèse de phases MAX, il peut y avoir apparition de phases secondaires. Par exemple, dans le cas du Cr_2AlC les phases secondaires observées sont Cr_2Al, Cr_7C_3, Al_4C_3 et Al_2O_3 et dans le cas du Zr_3AlC_2, elles sont ZrC et $ZrAl_2$, Zr_2Al_3 (Lapauw et al., 2016). Pour le cas de la synthèse par HIP, les échantillons obtenus peuvent atteindre une pureté de 95 % (Racault et al., 1994; Barsoum and El-Raghy, 1996). Les phases secondaires peuvent induire des modifications de certaines propriétés mécaniques, comme l'augmentation de la résistance à la flexion et à la compression (Barsoum, 2013). Les phases MAX peuvent aussi être synthétisées sous forme de solutions solides sur les sites M, A ou X (Dubois et al., 2010; Naguib et al., 2014; Sokol et al., 2019). Sokol *et al.* répertorient dans leur étude toutes les solutions solides qui ont déjà été synthétisées. Le Tableau 1-3 donne quelques exemples de cette étude.

	Site M	Site A	Site X
211	$(Cr_{1-x}Fe_x)_2AlC$	$Cr_2(Al_{0,97}Si_{0,03})C$	$Ti_2Al(C_xN_{1-x})$
	$(Nb_{1-x}V_x)_2AlC$	$Zr_2(Al_{1-x}Sn_x)C$	
	$(Ti, Hf)_2InC$	$Zr_2(Al_{0,3}Pb_{0,65})C$	
312	$(Ti_xV_{0,5})_3AlC_2$	$Ti_3(Si_xGe_{1-x})C_2$	$Ti_3Al(C_{0,5}N_{0,5})_2$
	$(Cr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$	$Ta_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$	
413	$(Nb_{0,5}V_{0,5})_4AlC_3$	-	-
	$(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$		

Tableau 1-3 : Différentes solutions solides de phases MAX répertoriées par Sokol et al. (Sokol et al., 2019).

La seconde technique de synthèse présentée dans cette partie est la croissance en solution sous haute température (Ouisse et al., 2013a). Contrairement aux autres techniques, cette dernière permet d'obtenir des monocristaux de phases MAX avec des dimensions pouvant atteindre quelques centimètres ainsi qu'une orientation maîtrisée. La synthèse des échantillons, par exemple du Cr_2AlC, consiste à maintenir une solution, composée de chrome et d'aluminium dans un creuset en graphite, pendant plusieurs heures à une température comprise entre 1400°C et 1500°C, sous une pression partielle d'argon de 1,5 bar. La Figure 1-5a) présente le montage expérimental utilisé. Durant ce processus, le carbone, présent dans le creuset en graphite, migre dans la solution. Les plaquettes de Cr_2AlC sont nuclées à l'intérieur d'une masse fondue solidifiée. Le refroidissement, effectué à l'air, dure entre trois et dix jours, ce qui permet à la masse fondue solidifiée de se dilater, jusqu'à casser le creuset en graphite. La masse fondue solidifiée se transforme alors en poudre. Les monocristaux de Cr_2AlC, sous forme de plaquettes, sont alors révélés, voir Figure 1-5b). La Figure 1-5 présente en c) les monocristaux de Cr_2AlC d'une taille de quelques centimètres carrés, orientés selon le plan de base et dont l'épaisseur est d'environ 1mm. Les plaquettes sont généralement constituées de plusieurs feuillets superposés les uns aux dessus des autres selon l'axe 0001 de la phase MAX. Ces derniers sont, par ailleurs, parfaitement stables à l'air.

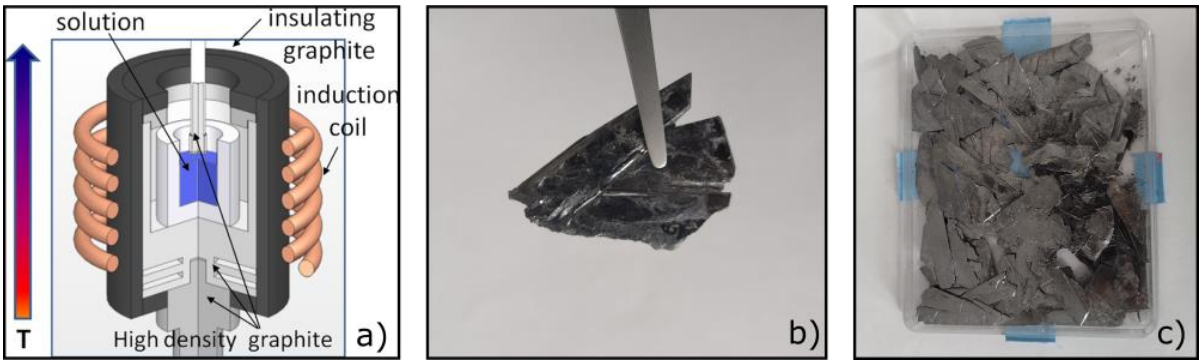


Figure 1-5 : a) Schéma du montage permettant la croissance en solution sous haute température d'après (Ouisse et al., 2013). b) Monocristaux de Cr_2AlC synthétisés par croissance en solution sous haute température. c) Exemple d'un monocristal de Cr_2AlC.

La Figure 1-4 résume une étude de microscopie électronique en transmission (cliché de diffraction et image de haute résolution suivant $[0001]$) menée par Ouisse *et al.* montrant l'orientation des plaquettes de monocristaux suivant le plan de base (Ouisse et al., 2013a), ainsi que l'arrangement atomique de la structure Cr_2AlC selon cette direction.

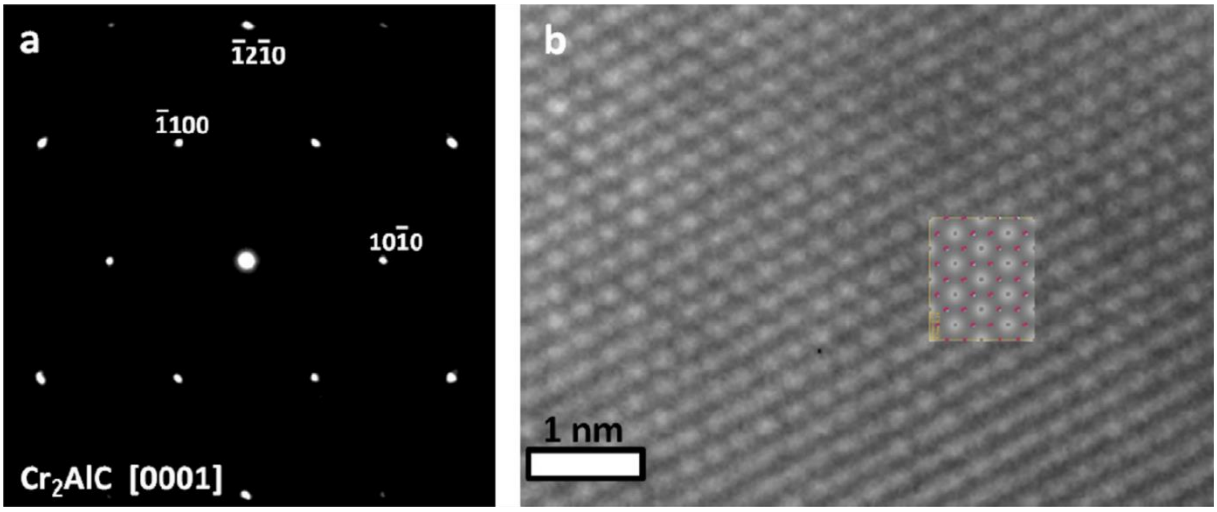


Figure 1-4 : a) Cliché de diffraction et b) image de microcopie électronique en transmission en haute résolution des monocristaux de Cr_2AlC suivant la direction $[0001]$. En b) se trouve l'image haute résolution simulée avec les positions atomiques (gris pour les atomes de carbone, rouge pour les atomes d'aluminium et bleu pour les atomes de chrome). D'après (Ouisse et al., 2013).

1.1.4. Comportement mécanique des phases MAX

Les phases MAX sont caractérisées par un comportement fragile à basse température et ductile à haute température, la température de transition se situant en général entre 800°C et 1100°C (850°C pour Ti_3SiC_2 et 900°C pour Ti_2AlN) (Barsoum and Radovic, 2004; Zhang and Sun, 2005; Guitton, Joulain, et al., 2014). La Figure 1-7 présente l'évolution des courbes contrainte-déformation du Ti_3SiC_2 en fonction de la température de déformation (Zhang and Sun, 2005). D'après cette étude la transition fragile-ductile de cette phase MAX apparaît autour de 850°C.

Le Tableau 1-4 donne la densité, le module de cisaillement, le module d'Young et le coefficient de Poisson de différentes phases MAX et d'une solution solide (Barsoum and Radovic, 2011). Le module d'Young des phases MAX est compris entre 200 et 400 GPa. Le coefficient de Poisson est de l'ordre de 0,2 pour toutes les phases MAX et le module de cisaillement est compris entre 100 et 150 GPa.

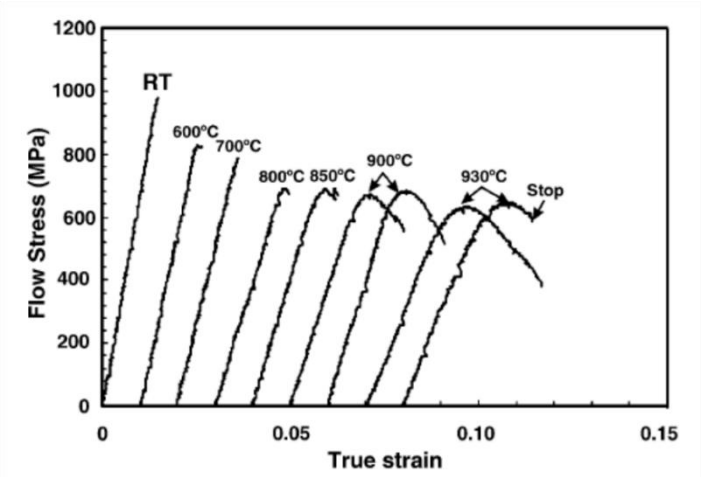


Figure 1-7 : Courbes de compression d'un échantillon de Ti_3SiC_2 polycristallin à différentes températures. D'après (Zhang and Sun, 2005).

Phases MAX	Densité ($g.cm^{-3}$)	Module de cisaillement G (GPa)	Module d'Young E (GPa)	Coefficient de Poisson ν	Références
Ti_2AlC	4,1	118	277	0,19	(Radovic et al., 2006; Manoun, Zhang, et al., 2006)
Cr_2AlC	5,24	102	245	0,20	(Hettinger et al., 2005; Manoun, Gulve, et al., 2006)
Nb_2AlC	6,34	117	286	0,21	(Hettinger et al., 2005; Manoun, Gulve, et al., 2006)
Ti_3SiC_2	4,52	139	343	0,19	(Radovic et al., 2006)
Ti_3AlC_2	4,2	124	297	0,20	(Radovic et al., 2006; Manoun et al., 2007)
Ti_4AlN_3	4,7	127	310	0,22	(Finkel et al., 2000; Manoun et al., 2005)
$Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$	4,2	123	290	0,18	(Radovic et al., 2008)

Tableau 1-4 : Paramètres macroscopiques de différentes phases MAX. D'après (Barsoum and Radovich, 2011).

La délamination est aussi un comportement pouvant apparaître lors d'une forte déformation des phases MAX par essais de compression ou par nanoindentation, par exemple. La Figure 1-6 montre deux images de microscopie à balayage du Ti_3SiC_2 compressé (Sun et al., 2005; Gilbert et al., 2000). Des fissures et de la délamination y sont clairement visibles. La délamination sera expliquée plus en détail dans la suite du chapitre.

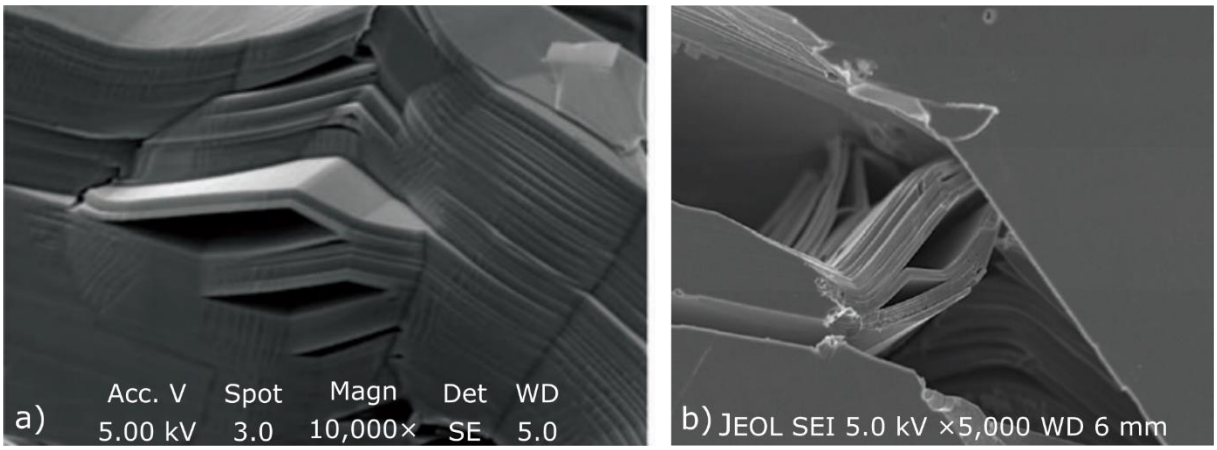


Figure 1-6 : Images de microscopie électronique à balayage du Ti_3SiC_2 compressé a) (Sun et al., 2005) et b) (Gilbert et al., 2000).

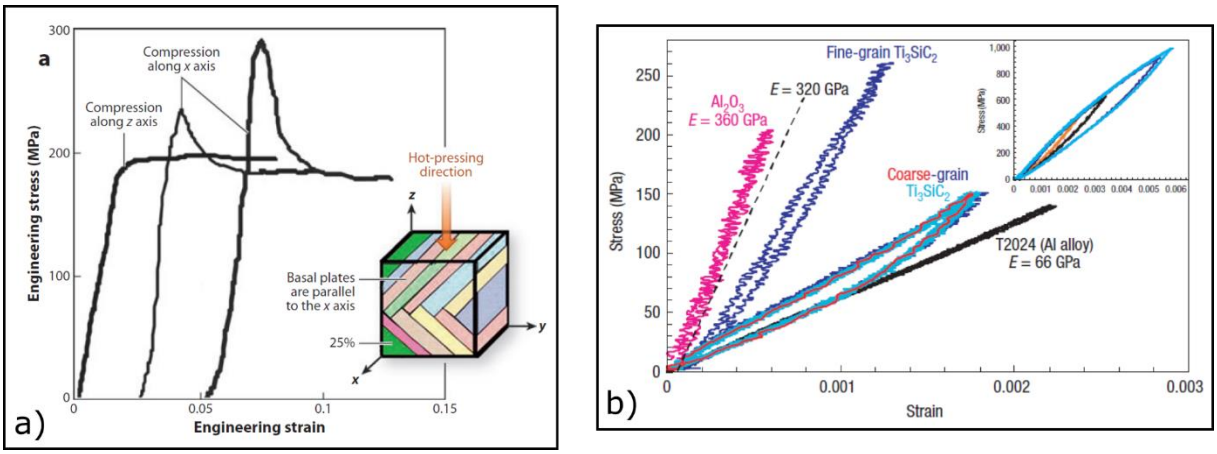


Figure 1-8 : a) Courbes de compression en contrainte-déformation d'un cube de 2 mm de côtés de Ti_3SiC_2 fortement texturés. Une représentation de l'échantillon déformé se trouve en insert avec une représentation des plans de base (Barsoum and Radovic, 2011). b) Courbe mécanique de déformation à température ambiante pour différents matériaux : Al_2O_3, Ti_3SiC_2 et Al. Le comportement hystérétique est parfaitement visible pour la phase MAX. D'après (Barsoum et al., 2003).

Une autre propriété mécanique peut être citée portant sur le comportement en compression uniaxiale des phases MAX. La Figure 1-8a) représente trois courbes de compression d'un cube polycristallin texturé de Ti_3SiC_2, montré en insert sur la Figure 1-8a) (Barsoum and Radovic, 2011). Durant leur étude, Barsoum *et al.*, ont montré que la réponse de leur échantillon était très anisotrope. En effet, quand le cube est compressé de manière à favoriser le glissement dans le plan de base, *i.e.* le long de l'axe z dans le cas de la Figure 1-8a), la courbe de compression a une allure classique et la limite d'élasticité est atteinte pour environ 200 MPa. Toutefois, si l'axe de compression ne permet pas un glissement facile dans le plan de base des systèmes, *i.e.* parallèlement au plan de base (suivant l'axe x), alors les courbes de compressions présentent un pic de contrainte (à environ 230 MPa et 290 MPa) suivi d'un adoucissement.

La Figure 1-8b) présente le comportement hystérétique des phases MAX observé sur les courbes de contrainte-déformation. Ce phénomène correspond à une ouverture de la courbe mécanique contrainte-déformation alors que cette dernière est réversible. Le comportement hystérétique est observé dans des matériaux à gros grains comme dans des matériaux à petits grains (voir Figure 1-8b)) (Barsoum et al., 2003). Différents modèles ont essayé d'expliquer ce phénomène : les Incipients Kink Bands (Barsoum et al., 2003; Barsoum and Radovic, 2004, 2011), le frottement entre faces de microfissures (Poon et al., 2011), le glissement réversible des dislocations (Jones et al., 2014), la déformation d'une structure complexe et anisotrope (Guitton, Van Petegem, et al., 2014) ainsi que le modèle de Benitez (Benitez et al., 2016). Cependant aucun de ces modèles n'a encore été adopté à l'unanimité par la communauté scientifique et ils sont toujours sujets à débat.

1.2. Plasticité dans les hexagonaux

Comme évoqué précédemment, les phases MAX cristallisent dans une structure hexagonale. Nous allons donc, dans cette partie, rappeler les mécanismes de plasticité spécifiques aux matériaux de structure hexagonale compacte, bien connus dans la littérature. Nous allons ainsi nous intéresser au glissement de dislocations ainsi qu'au maclage de déformation.

1.2.1. Glissement de dislocations

Le mode le plus commun de déformation en plasticité est le glissement de dislocations, qui a lieu principalement dans les plans les plus denses de la maille cristallographique. En observant une surface après déformation plastique, des lignes de glissement sont généralement visibles. Ces lignes

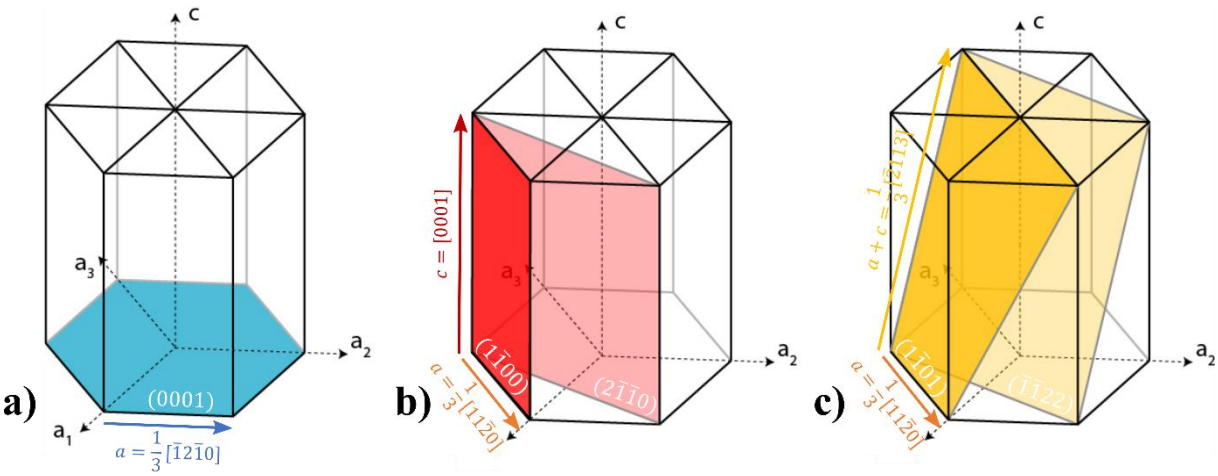


Figure 1-9 : Systèmes de glissement pour une maille hexagonale : a) basal, b) prismatique de première et seconde espèces et c) pyramidale de premier et deuxième ordres

correspondent à des marches induites par l'émergence en surface des dislocations dans le matériau déformé.

Le glissement d'une dislocation le long d'un plan cristallographique correspond à la propagation d'un cisaillement d'un vecteur $\vec{b}$, dit le vecteur de Burgers. L'énergie associée à ce cisaillement est proportionnelle à la longueur du vecteur de Burgers. Le plan de glissement d'une dislocation est défini, à la fois par le vecteur de Burgers et par la direction de ligne de la dislocation. Un système de glissement est constitué du vecteur de Burgers de la dislocation ainsi que du plan de glissement de la dislocation. Dans un matériau à structure hexagonale, les systèmes de glissement classiquement observés sont soit basaux, soit prismatiques de première et seconde espèces ou pyramidaux de premier ou deuxième ordres. La Figure 1-9 représente ces trois systèmes de glissement de manière schématique avec leurs plans et leurs vecteurs de Burgers.

Le Tableau 1-5 récapitule les systèmes de glissement rapportés dans la littérature pour des matériaux à maille hexagonale (Hirth and Lothe, 1982; Hull and Bacon, 2001). Le plan le plus dense dans un matériau de cristallographie hexagonale est le (0001) et les directions les plus denses sont celles de type $< 11\bar{2}0 >$ (Hull and Bacon, 2001). C'est pour cette raison que le glissement basal est le plus

Nature du plan de glissement	Nature du vecteur de Burgers	Système de glissement	Nombre de modes indépendants	Exemples de matériaux
Basal Prismatique de 1ère espèce Pyramidal de 1er ordre	a	$(0001) < 11\bar{2}0 >$ $\{1\bar{1}00\} < 11\bar{2}0 >$ $\{1\bar{1}01\} < 11\bar{2}0 >$	2 2 4	Cd, Zn, Mg, Co, Re, Ti, Zr, Be Cd, Zn, Mg, Re, Ti, Zr, Be Cd, Mg, Ti, Be (Hirth and Lothe, 1982)
Prismatique de 1ère espèce Prismatique de 2nd espèce	c	$\{1\bar{1}00\}\ [0001]$ $\{2\bar{1}\bar{1}0\}\ [0001]$	2 2	Ti_3Al (Thomas et al., 1989) Mg (Byer et al., 2010)
Pyramidal de 1er ordre Pyramidal de 2ème ordre	$a + c$	$\{1\bar{1}01\} < \bar{2}113 >$ $\{\bar{1}\bar{1}22\} < \bar{2}113 >$	5 5	Mg (Xie et al., 2016) Ti_3Al (Thomas et al., 1989) Cd, Zn, Be (Hirth and Lothe, 1982), Mg (Stohr and Poirier, 1972; Obara et al., 1973; Byer et al., 2010) Ti_3Al (Thomas et al., 1989)

Tableau 1-5 : Systèmes de glissement présents dans une maille hexagonale donnés pour chaque plan (basal en bleu, prismatique (1ère et 2ème espèces) en rouge et pyramidal (1er et 2nd ordres) en jaune) avec leurs directions de glissement (i.e. vecteurs de Burgers) correspondant (Hirth and Lothe, 1982 ; Hull and Bacon, 2001). Le nombre de modes indépendants pour chaque système de glissement est aussi donné (Yoo 1981).

commun dans ces matériaux. Toutefois, ces directions de cisaillement peuvent aussi être activées avec un glissement prismatique de première espèce ainsi qu'avec un glissement pyramidal de premier ordre. Il est donc tout à fait possible d'obtenir du glissement dévié. Ce dernier a lieu quand une dislocation (par exemple, dans le plan de base), qui possède un vecteur de Burgers de type $< 11\bar{2}0 >$, change de plan de glissement pour un autre (dans notre exemple, un plan prismatique de première espèce ou un plan pyramidal de premier ordre). Ceci est faisable uniquement à la condition que les deux plans contiennent communément la même direction de glissement (*i.e*. le vecteur de Burgers de la dislocation).

Les matériaux, dont le rapport $^{c}/_{a}$ se rapproche du cas idéal d'un matériau hexagonal à maille compacte ($^{c}/_{a} = 1{,}633$), comme le cobalt ou le magnésium, se déforment suivant un glissement prismatique de premier ordre avec une direction de glissement de type $< 11\bar{2}0 >$ (Hirth and Lothe, 1982; Hull and Bacon, 2001). Il en est de même pour le titane et le zinc(Hull and Bacon, 2001; Churchman, 1954; Rosi et al., 1956; Bell and Cahn, 1957; Price, 1960; Hirth and Lothe, 1982). Hirth et Loth ont aussi rapporté que le titane (Churchman, 1954; Rosi et al., 1956), le béryllium, le cadmium (Price, 1961) et le magnésium (Burke and Hibbard, 1952) se déformaient suivant un système de glissement de type pyramidal de premier ordre de type $< 11\bar{2}0 > (10\bar{1}1)$ (Hirth and Lothe, 1982). Le zinc (Bell and Cahn, 1957; Price, 1960) et le cadmium (Price, 1961) peuvent avoir comme système de glissement du pyramidal de second ordre de type $< 11\bar{2}3 > (11\bar{2}2)$ (Hirth and Lothe, 1982).

1.2.2. Kink Bands

1.2.2.a) Définition

En 1942, Orowan a mis en évidence un nouveau mécanisme de déformation, les kink bands, observés dans les métaux hexagonaux (Orowan, 1942). La Figure 1-10a) montre des images de fils monocristallins de cadmium, de diamètres d'un millimètre, déformés en compression uniaxiale avec les plans de base parallèles à l'axe du fil. Ces fils montrent des pliures ou kinks à différents endroits. Orowan a observé qu'en appliquant une force parallèle au plan (0001), des dislocations glissent et donc cisaillent le matériau en donnant naissance à des lamelles d'épaisseur uniforme t (représenté en

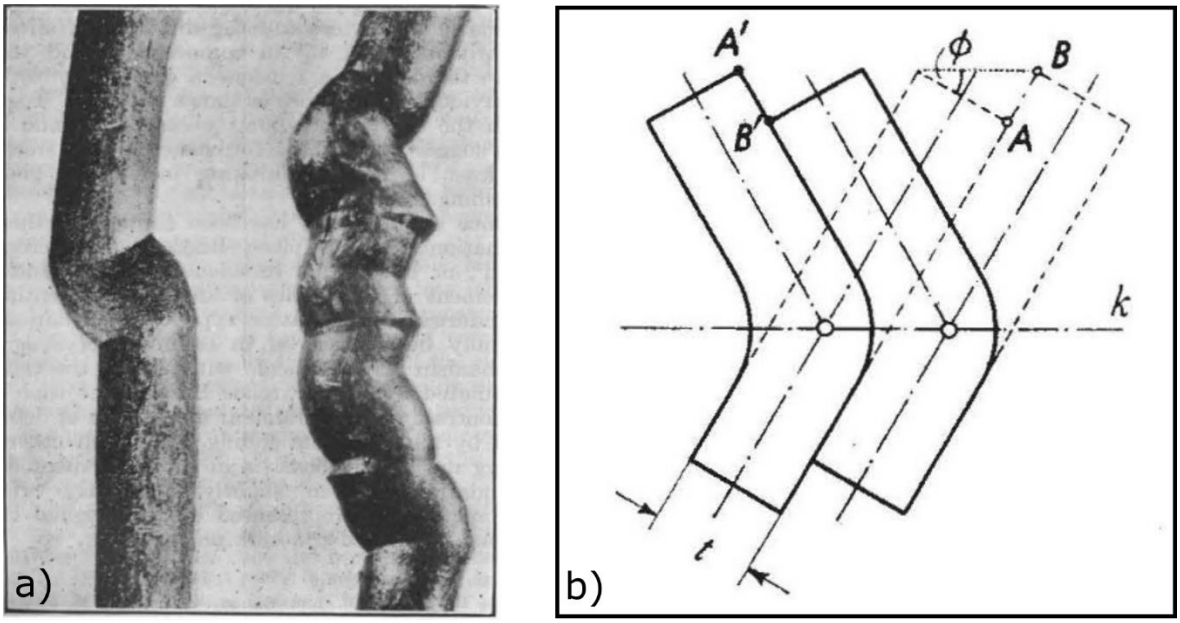


Figure 1-10 : a) Images de kinks dans un nanofil monocristallin de cadmium ; b) schéma d'un kink band selon Orowan. D'après (Orowan, 1942).

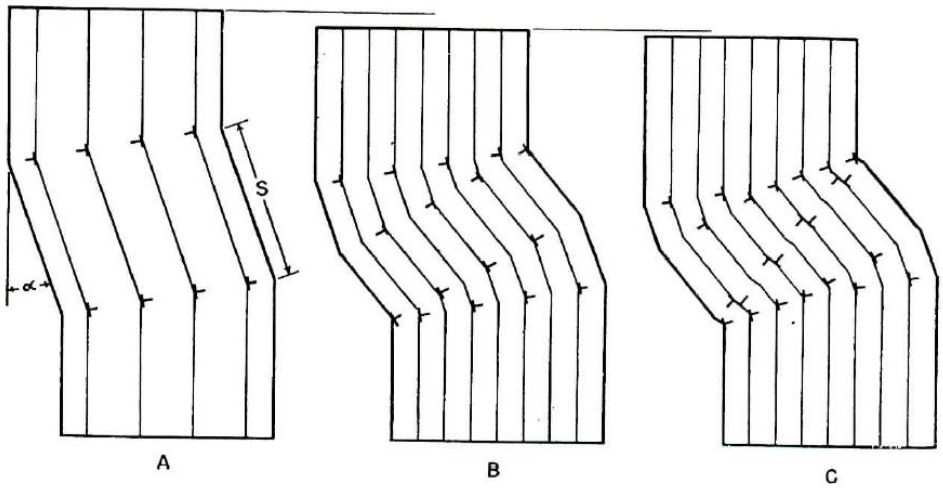


Figure 1-11 : a) Schéma de principe de la formation d'un kink band par dislocations d'après Hess et Barrett (Hess and Barrett, 1949).

Figure 1-10b)). Les dislocations se concentrent ensuite au niveau du plan de kink noté k. Les lamelles ainsi formées se retrouvent alors dans une position finale désorientée. Ces dernières gardent toutefois leur intégrité cristallographique.

Ce n'est que sept ans plus tard, en étudiant le zinc, que Hess et Barett proposent un modèle en deux dimensions permettant d'expliquer les kink bands, en se basant sur le glissement des dislocations de vecteurs de burgers opposés (Hess and Barrett, 1949), représentés schématiquement en Figure 1-11. Dans le modèle présenté, le matériau est compressé de façon uniaxiale et parallèlement au plan de base, ce qui entraîne une réorientation de la structure par une rotation autour d'un axe parallèle aux plans de glissement. Cette réorientation est générée par des paires de dislocations de vecteurs de burgers de signes opposés dans des plans parallèles. Ces dislocations forment deux murs de dislocations de vecteurs de Burgers de signes opposés (Figure 1-11A). La bande de structure réorientée constitue le kink band. La Figure 1-11B et la Figure 1-11C décrivent l'évolution du kink band quand la déformation par compression se poursuit, ce qui génère de nouvelles dislocations qui vont former des deux nouveaux murs de dislocations. Hess et Barrett ont montré que les kink bands se formaient dans les matériaux hexagonaux dont le rapport $^{c}/_{a}$ était supérieur à 1,732 (Hess and Barrett, 1949).

Frank et Stroh apportent une explication tridimensionnelle à la formation des kink bands, en prenant en compte les interactions entre les deux murs de dislocations. En effet, ils expliquent que les dislocations en bord des murs sont attirées les unes des autres, formant un « kink elliptique » (voir

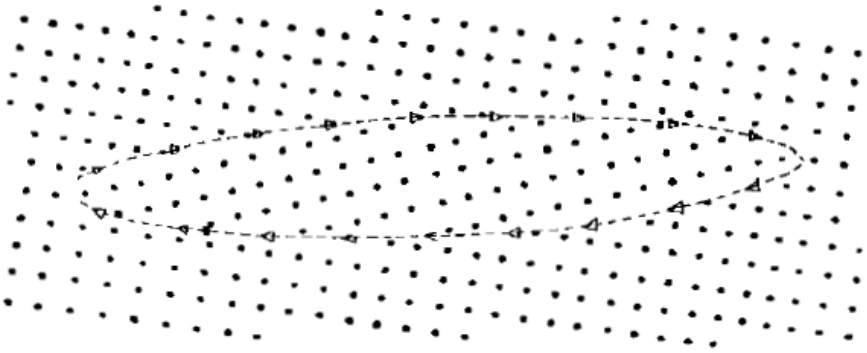


Figure 1-12 : Schéma montrant la configuration atomique ainsi que les dislocations dans un kink band (Frank and Stroh, 1952).

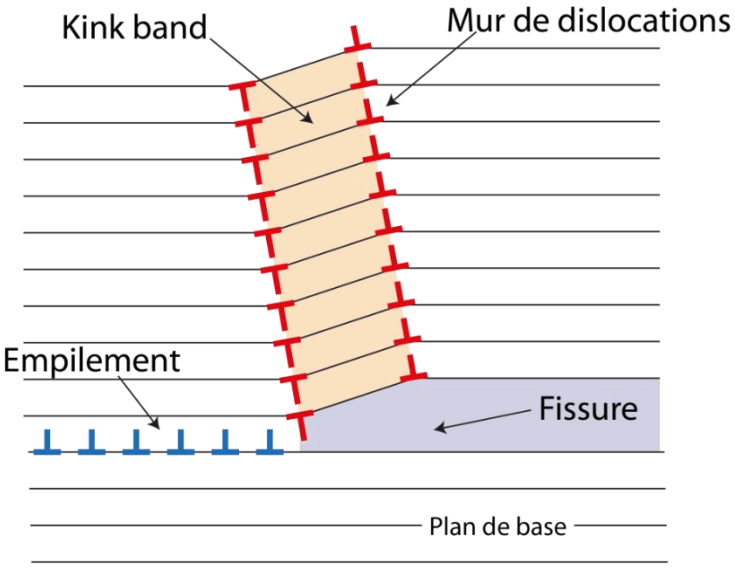


Figure 1-13 : Schéma d'un kink band avec les murs de dislocations et une fissure permettant d'expliquer l'incompatibilité géométrique survenant lors de la désorientation. Un empilement de dislocations est aussi représenté.

Figure 1-12) (Frank and Stroh, 1952). Ils étudient l'effet de la contrainte sur ces deux murs de dislocations et définissent une valeur critique de contrainte à partir de laquelle les murs sont stables. Si les murs de dislocations rencontrent une surface libre ou un défaut, ces derniers vont devenir parallèles et former un kink band.

D'un point de vue purement géométrique, pour qu'un kink band se forme, une partie du cristal doit pouvoir glisser par rapport à la matrice. En faisant cela, une incompatibilité géométrique apparaît pour des échantillons massifs ou polycristallins et du délaminage survient dans le plan de base. Le délaminage est la réponse du matériau pour accommoder la déformation par kink band. La Figure 1-13 est un schéma montrant ce phénomène.

1.2.2.b) Exemples

Les kink bands sont observés dans différents matériaux comme, par exemple, le zinc (Gilman, 1954), le Cu-Nb (Nizolek et al., 2017), le Mg-Zn-Y (Takagi et al., 2019) et le β Ti (Sadeghpour et al., 2019). Un



Figure 1-14 : Image optique en lumière polarisée d'un réseau de kink band dans un échantillon de Cu-Nb de 15nm. Différents éléments du réseau des kink bands sont repérés : i) intersections, ii) bifurcations et iii) fin (Nizolek et al., 2017).

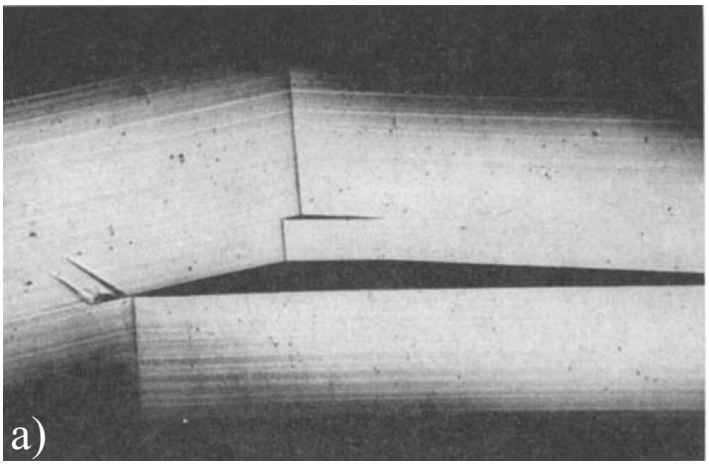


Figure 1-15 : Observation de microscopie optique dans le zinc de délaminage et de kink band après compression et immersion dans l'azote liquide (Gilman, 1954).

réseau de kink bands, en microscopie optique en lumière polarisée, est présenté en Figure 1-14. Sur cette figure se trouve des interactions de kink bands (i) ainsi que des bifurcations (ii). Les kink bands peuvent être observés avec différentes techniques : microscopie optique, microscopie électronique en transmission ou à balayage ainsi qu'en microscopie à force atomique. La Figure 1-15 montre une image de microscopie du zinc déformé après différentes compressions, dans laquelle des kink bands sont visibles tout comme du délaminage (Gilman, 1954). Le délaminage s'observe au niveau du kink band et survient à cause de la désorientation du matériau induite par les murs de dislocations.

1.2.3. Maclage

1.2.3.a) Introduction

Le maclage de déformation, montré en Figure 1-16, est un autre mode de déformation plastique observé dans certains matériaux hexagonaux permettant de modifier la forme générale d'un matériau tout en conservant la périodicité de sa structure cristalline (Abbaschian et al., 2009; Wu et al., 2015).

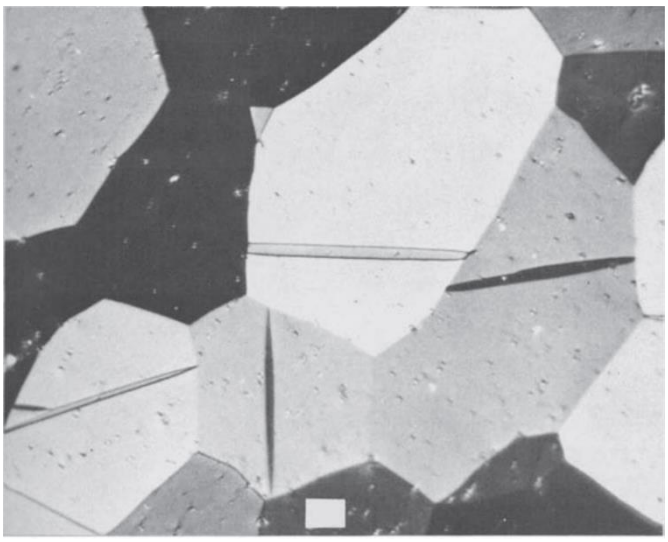


Figure 1-16 : Image de microscopie optique en lumière polarisée de macles de déformation dans le zircon polycristallin (Abbaschian et al., 2009).

La déformation par maclage est très présente dans des matériaux à faible symétrie, où le nombre de systèmes de glissement n'est pas suffisant pour accommoder une déformation par cisaillement pur (Serra and Bacon, 1995; Mason et al., 2002). Les macles de déformation sont observées dans de nombreux matériaux de structure hexagonale comme le cadmium, le zinc, le magnésium, le titane, le béryllium (Partridge, 1967), le zircone, le rhénium (Yoo, 1981) et le cobalt (Edington, 1975).

1.2.3.b) Définition

Une macle de déformation est une région du cristal qui a subi une rotation (par cisaillement simple) par rapport à la matrice, sans modification de sa structure (Yoo, 1981; Zhang et al., 2010; Christian and Mahajant, 1995; Bilby and Crocker, 1965; Partridge, 1967; Abbaschian et al., 2009). Les atomes de la matrice sont déplacés parallèlement à un plan, appelé le plan de maclage. En d'autres mots, le maclage est une opération de cisaillement simple dans laquelle tous les atomes de la région maclée ont été déplacés, suivant la direction de macle, sur des distances proportionnelles aux distances du plan de maclage (Klassen-Neklyudova, 1964). Le maclage est un des principaux modes de déformation plastique (Yoo, 1981) et il peut être caractérisé par cinq éléments (Zhang et al., 2010; Christian and Mahajant, 1995; Bilby and Crocker, 1965; Partridge, 1967; Jaswon and Dove, 1959; Zocco et al., 1989; Niewczas, 2010) :

- K_1 : le plan invariant du cisaillement simple, qui ne subit aucune rotation
- $\overrightarrow{\eta_1}$: la direction de maclage ou la direction du cisaillement, qui est une direction de K_1
- K_2 : le plan de maclage réciproque ou conjugué *i.e.* le second plan du cisaillement simple non déformé, mais qui a subi une rotation
- $\overrightarrow{\eta_2}$: la direction de maclage réciproque ou conjuguée, qui est une direction de K_2
- S : le cisaillement de macle

La Figure 1-17a) représente les cinq éléments caractérisant le maclage qui viennent d'être cités. Le cristal se déforme suivant le plan de glissement K_1. Sur l'axe horizontal se trouve la direction de cisaillement $\overrightarrow{\eta_1}$ et l'axe x correspond à la normale au plan K_1. K_1 et K_2 ne sont pas déformés par le cisaillement de macle, ce qui signifie que l'amplitude des angles dans ces plans ainsi que les directions restent inchangées. Ces deux plans sont perpendiculaires au plan de cisaillement (plan de la feuille dans la Figure 1-17a)). Les atomes dans le plan K_1, qui contient la direction de cisaillement $\overrightarrow{\eta_1}$, ne sont pas affectés par la déformation et ne se déplacent donc pas. Le plan K_2, qui contient la direction de cisaillement $\overrightarrow{\eta_2}$, est déplacé en K_2' par le cisaillement de macle S. Le plan K_2' contient quant à lui la direction de cisaillement $\overrightarrow{\eta_2'}$.

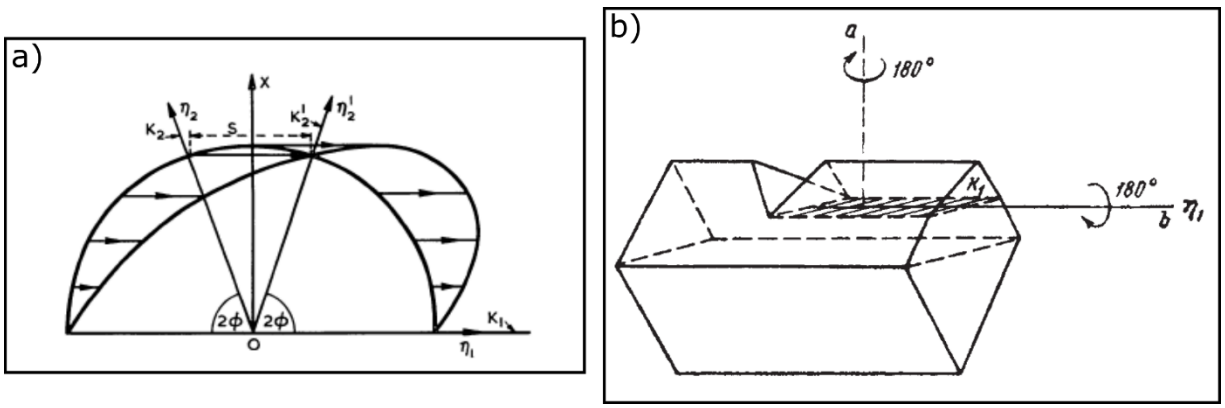


Figure 1-17 : a) Schéma explicatif de la géométrie d'une macle, d'après (Partridge 1967) et b) Schéma représentant une macle obtenue par rotation de 180° autour de la normale à K_1 ou autour de $\overrightarrow{\eta_1}$, d'après (Klassen-Neklyudova, 1964).

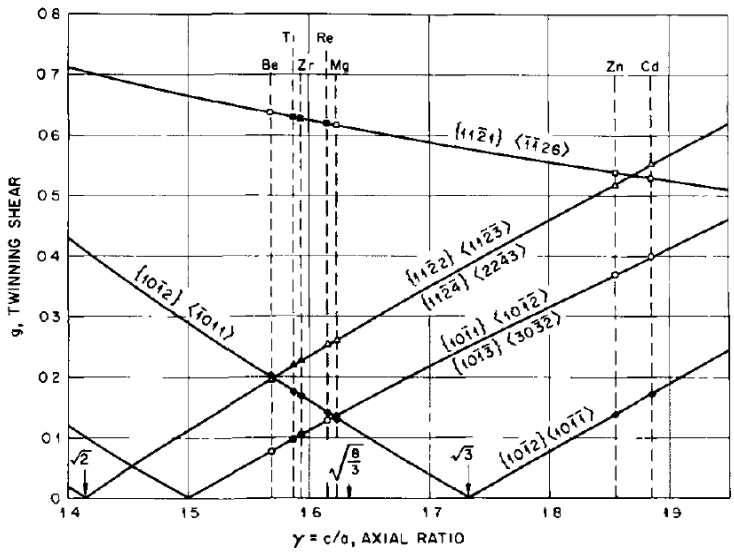


Figure 1-18 : Variation du cisaillement de macle pour les matériaux hexagonaux en fonction du ratio axial $^{c}/_{a}$, d'après (Yoo, 1981).

La relation d'orientation entre le cristal maclé et le cristal parent peut être obtenue de quatre façons différentes (Bilby and Crocker, 1965) : rotation de 180° autour de la direction de maclage $\overrightarrow{\eta_1}$, réflexion dans le plan normal à $\overrightarrow{\eta_1}$, rotation de 180° autour de la normale au plan K_1 et réflexion dans le plan K_1. Toutefois, si la maille cristallographique du matériau maclé possède plus de deux atomes par maille, les deux premières situations sont équivalentes tout comme les deux dernières (Bilby and Crocker, 1965; Christian and Mahajant, 1995). Ce qui amène à considérer uniquement deux types de macles, représentées en Figure 1-17b), le type I correspond aux macles obtenues après réflexion dans le plan K_1 et les macles de type II à une rotation de 180° autour de la direction de maclage $\overrightarrow{\eta_1}$.

La Figure 1-18 représente les quatre systèmes de maclage, les plus importants, observés dans les matériaux hexagonaux. Le plus commun est celui avec la famille de plans $\{10\bar{1}2\}$. La Figure 1-18 donne le cisaillement de macle en fonction du rapport $^{c}/_{a}$ de différents matériaux. Si la pente du cisaillement de macle est négative, alors la macle est de tension et si la pente est positive alors la macle est de compression. Par exemple, en prenant le cas du titane, dont le rapport $^{c}/_{a}$ vaut 1,587, les macles de types $\{11\bar{2}1\}\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$ et $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ sont des macles de tension et celles de types $\{11\bar{2}2\}\langle11\bar{2}\bar{3}\rangle$ et $\{11\bar{2}4\}\langle22\bar{4}3\rangle$ sont dites macles de compression. Dans le cas du zinc (rapport $^{c}/_{a}$ égal à 1,856), les macles dites en compression sont $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$, $\{11\bar{2}2\}\langle11\bar{2}\bar{3}\rangle$ et $\{11\bar{2}4\}\langle22\bar{4}3\rangle$ et celle dite en tension est $\{11\bar{2}1\}\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$.

1.2.3.c) Formation des macles de déformation

Les macles de déformation sont formées par le passage de dislocations partielles glissant dans des plans de glissement parallèles (Douin, 2007), montré en Figure 1-19. La première dislocation partielle crée un défaut d'empilement. La deuxième dislocation partielle, de mêmes caractéristiques que la première, glisse dans le plan adjacent de la première et ainsi de suite. Les dislocations glissent à travers tout le cristal et après leur passage, la déformation induite est équivalente à une rotation du cristal parent, qui est appelé cristal maclé, par rapport à la matrice.

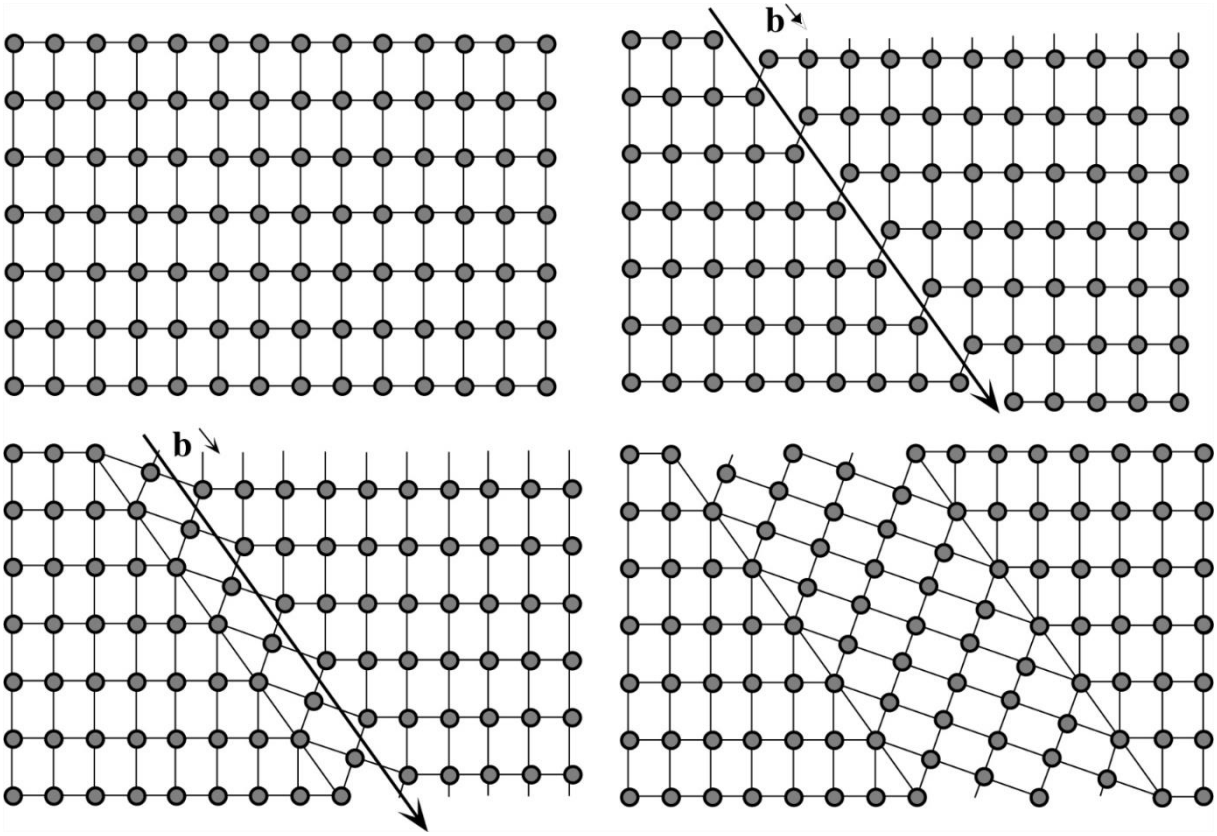


Figure 1-19 : Schéma de la formation d'une macle par le passage de dislocations partielles. La première dislocation engendre un défaut d'empilement et la deuxième dislocation, identique à la première, glisse dans le plan adjacent. La déformation induite après le passage des dislocations partielles (six dans le cas présenté ici) est similaire à une rotation du cristal, définie comme une macle. D'après (Douin, 2007).

Si les dislocations partielles ne peuvent pas traverser tout le cristal, comme dans le cas d'un échantillon polycristallin, alors les macles de déformation ont une forme lenticulaire. Les dislocations bordant la macle sont de vecteurs de Burgers parallèles à $\overrightarrow{\eta_1}$ et glissant dans le plan K_1 ou de vecteurs de Burgers parallèles à $\overrightarrow{\eta_2}$ et glissant dans le plan K_2, comme schématisé en Figure 1-20 (Hirth and Lothe, 1982). Ce réseau de dislocations (partielles) forme le joint de la macle. La macle peut croître par le mouvement du réseau de dislocations.

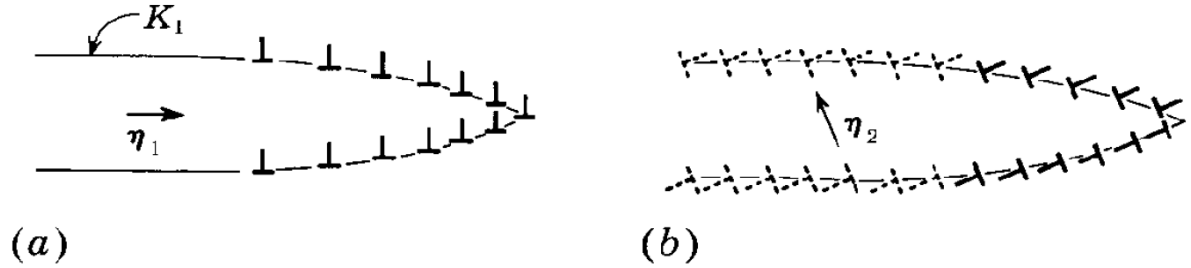


Figure 1-20 : a) Macle de type I formée par des dislocations de vecteurs de Burgers parallèles à $\overrightarrow{\eta_1}$ et glissant dans le plan K_1. b) Même macle, mais formée par des dislocations de vecteurs de Burgers parallèles à $\overrightarrow{\eta_2}$ et glissant dans le plan K_2. D'après (Hirth and Lothe, 1982).

1.2.3.d) Observation des macles

Différentes techniques expérimentales permettent d'identifier le maclage de déformation dans un matériau. Comme les macles induisent une réorientation du cristal par rapport à un cristal parent, elles sont caractérisées par une désorientation du cristal par rapport à une normale particulière. Les

premières observations de macles ont été effectuées par analyse optique des surfaces déformées avec un éclairage en incidence rasante : cet éclairage révèle les bandes maclées qui forment une légère pente par rapport à la surface non maclée, voir Figure 1-16. La diffraction des rayons X ainsi que la microscopie électronique en transmission sont aussi utilisées pour mettre en évidence et caractériser le maclage de déformation (Suzuki et al., 2012; Penn and Banfield, 1999; Zocco et al., 1989; Zhou et al., 2019). De nouvelles techniques de caractérisation ont vu le jour afin d'étudier le maclage, comme la microanalyse X (Li et al., 2015), la Diffraction d'Électrons Rétrodiffusés (EBSD) (Xu et al., 2017; Wright and Larsen, 2002) et la Cartographie Automatisée d'Orientation Cristallographique (ACOM-ASTAR). La recherche de macle de déformation par EBSD et ACOM-ASTAR sera explicitée plus en détail dans le Chapitre 2.

Des microstructures plus complexes peuvent être générées par l'interaction de macles entre elles (Mokdad et al., 2018) ou avec des dislocations (Ando et al., 2010; Niewczas, 2010). Du maclage secondaire a aussi été mis en évidence (Xin et al., 2017).

1.3. Mécanismes de plasticité dans les phases MAX : état de l'art

Les premiers travaux sur les phases MAX ont mis en évidence des mécanismes de déformation par glissement de dislocations dans le plan de base (avec un vecteur de Burgers de type $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle$). Ces dislocations s'organisent soit sous forme de murs de dislocations, *i.e.* des dislocations superposées dans les plans (0001) successifs, soit sous forme d'empilement dans le même plan (0001). Les dislocations peuvent interagir pour former des réseaux (Farber et al., 1998; Barsoum et al., 1999; Molina-Aldareguia et al., 2003; Barsoum and Radovic, 2004; Joulain et al., 2008; Tromas et al., 2011; Guitton et al., 2012; Bei et al., 2013; Jones et al., 2014; Drouelle et al., 2017; Zhang et al., 2020). Des

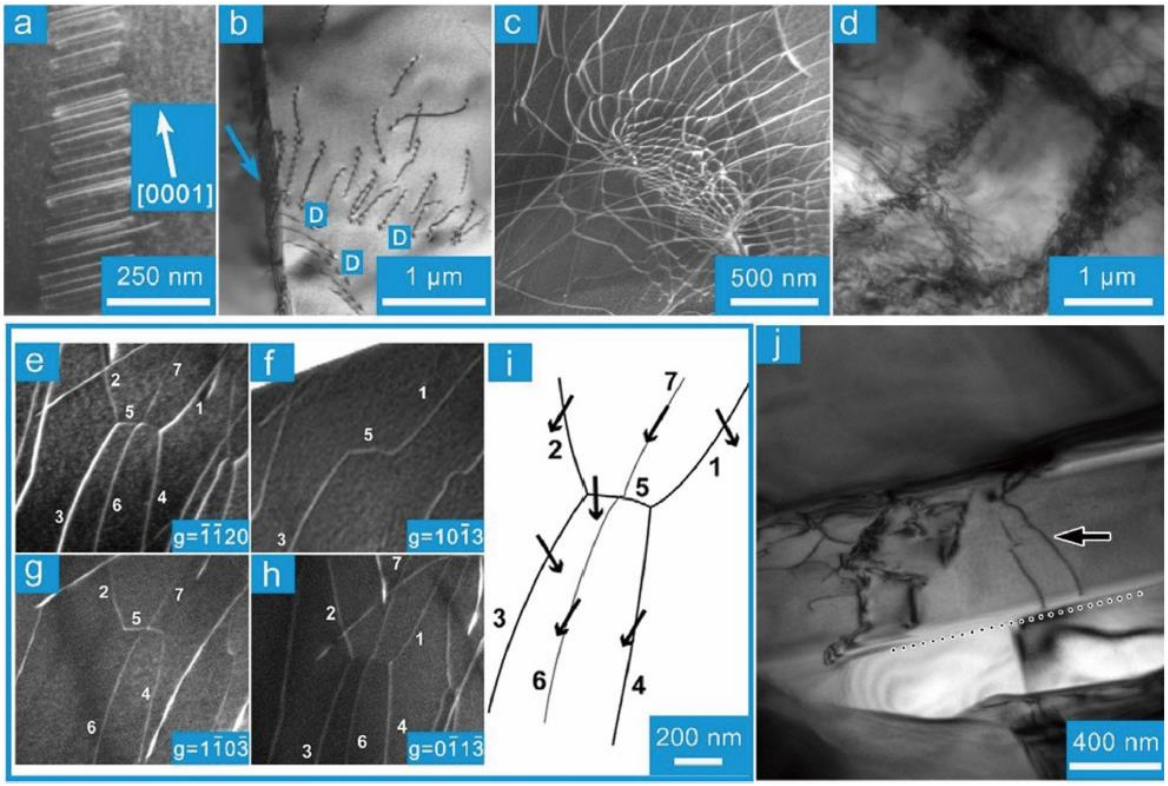


Figure 1-21 : Images MET de : a) mur de dislocations dans le Ti_3SiC_2 (Barsoum et al., 1999), b) Réseaux de dislocations (D) et empilements (flèche) prêt d'un joint de grain dans le Ti_3SiC_2 (Farber et al., 2005), c) réactions de dislocations dans le Ti_2AlN (Guitton et al., 2012), d) cellules de dislocations dans le Ti_3AlC_2, e)-i) analyse d'interactions de dislocations dans le Ti_2AlN (Guitton et al., 2012) et j) dislocations non basales (flèches noires). La ligne en pointillés représente le plan de base (Zhang et al., 2015). D'après (Zhang et al., 2020).

dislocations hors plan de base ont été également observées dans des conditions particulières (Guitton, Joulain, et al., 2014; Zhang et al., 2015). Récemment, Zhang *et al.* ont répertorié tous les types classiques d'arrangement de dislocations après déformation dans les phases MAX : murs et empilements de dislocations, réseaux de dislocations, cellules de dislocations, interactions entre dislocations ainsi que des dislocations glissant hors plan de base (Zhang et al., 2020). Toutes ces configurations sont montrées en Figure 1-21 et vont maintenant être détaillées.

1.3.1. Dislocations dans le plan de base

Les phases MAX sont des matériaux possédant un rapport $^{c}/_{a}$ élevé (voir Tableau 1-1), les dislocations de vecteurs de Burgers de type $\vec{a}$ sont donc énergétiquement plus favorables à celles de type $\vec{c}$ et $\overrightarrow{c+a}$ de normes plus grandes (voir Figure 1-2). Différentes études sur les microstructures de phases MAX déformées par essais de compressions à température ambiante, menées par Barsoum *et al.*, ont montré que les dislocations étaient confinées dans le plan de base et qu'elles s'organisent sous forme de murs de dislocations et d'empilement (Barsoum and El-Raghy, 2001, 1999; Barsoum et al., 1999).

1.3.1.a) Mur de dislocations

La Figure 1-22 montre des images de microscopie électronique en transmission en weak beam, de la phase MAX Ti_3SiC_2 déformée à température ambiante (Barsoum et al., 1999). Les dislocations sont

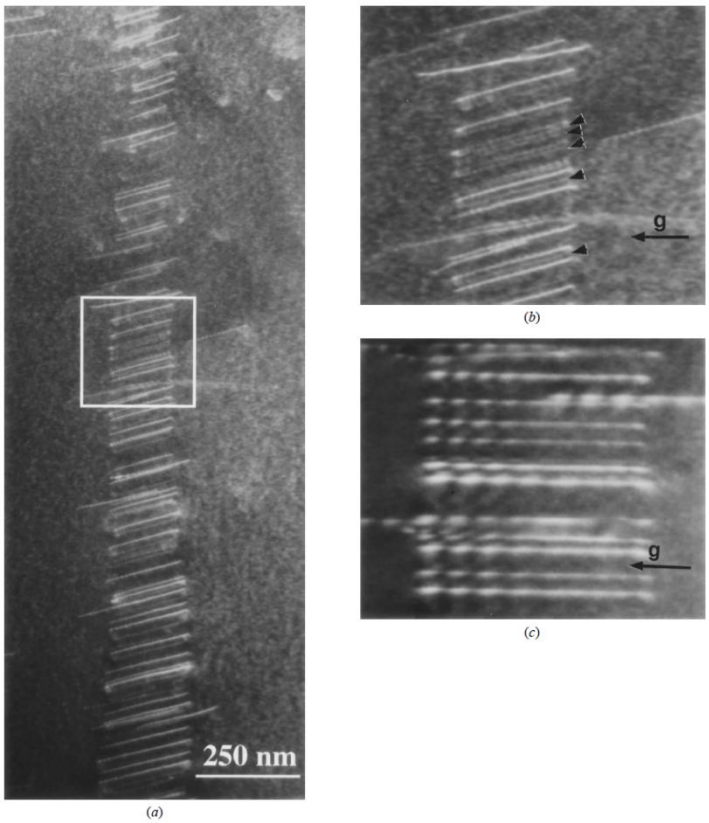


Figure 1-22 : a) Image de microscopie électronique en transmission (MET) en Weak Beam (WB) ($\vec{g} = \langle 33\bar{6}0 \rangle$) de la phase MAX Ti_3SiC_2 déformée à température ambiante où des dislocations arrangées en murs sont visibles. b) Image MET en WB ($\vec{g} = \langle 33\bar{6}0 \rangle$) de la zone sélectionnée par le carré blanc en a) avec un plus grand grossissement. c) Image MET en WB de la même zone que b) au même grossissement, mais avec $\vec{g} = \langle 3\bar{3}00 \rangle$. Les dislocations indiquées par les flèches noires en b) deviennent invisibles et elles sont des dislocations coin. Celles qui restent visibles sont des dislocations mixtes. D'après (Barsoum et al., 1999).

organisées sous forme de murs *i.e.* elles sont parallèles et positionnées dans des plans de base successifs, voir Figure 1-22a). Un mur de dislocations forme un sous-joint induisant un angle de désorientation de quelques degrés. Cet angle dépend du nombre de dislocations par unité de longueur du mur. La Figure 1-22b) et la Figure 1-22c) sont des images faites en weak beam de la zone sélectionnée en a) par le carré, mais dans des conditions de diffraction différentes. La Figure 1-22b) a été obtenue avec $\vec{g} = \langle 33\bar{6}0 \rangle$ et la Figure 1-22c) avec $\vec{g} = \langle 3\bar{3}00 \rangle$. D'après ces observations, les conditions d'extinction ne sont pas les mêmes pour toutes les dislocations, montrant qu'elles n'ont pas toutes le même vecteur de Burgers. Les auteurs montrent également que le mur est constitué de dislocations coins et de dislocations mixtes.

1.3.1.b) Empilement de dislocations et réseaux

La Figure 1-23 montre un autre arrangement caractéristique de dislocations dans les phases MAX, ici avec l'exemple de la phase MAX Ti_3AlC_2 déformée à température ambiante (Bei et al., 2013). Sur cette observation, le plan de base est perpendiculaire au plan de la feuille. L'ellipse en noire en trait plein montre des dislocations qui s'empilent dans des plans de base successifs. Les dislocations sont organisées en murs. Les ellipses noires en pointillés montrent des dislocations se succédant dans un même plan (0001) et formant des empilements de dislocations. Ces empilements ont été reportés de nombreuses fois dans la littérature pour les phases MAX (Barsoum and Radovic, 2004, 2011).

Dans leurs études, Barsoum *et al.* ont postulé que les dislocations présentent dans le plan de base n'interagissaient pas entre elles (Barsoum and Radovic, 2004, 2011). Toutefois, comme l'ont montré Guitton *et al.* dans leur étude sur la phase MAX Ti_2AlN, déformée sous pression de confinement à température ambiante, voir Figure 1-21c) et e)-i), les dislocations peuvent réagir et interagir entre elles (Guitton et al., 2012). Sur la Figure 1-21e)-h), faite en weak beam avec différents $\vec{g}$ (e) $\vec{g} = [\bar{1}\bar{1}20]$; f) $\vec{g} = [10\bar{1}3]$; g) $\vec{g} = [1\bar{1}0\bar{3}]$ et h) $\vec{g} = [0\bar{1}1\bar{3}]$) l'interaction entre les dislocations numérotées 2 - 3 et 1 – 4 est visible. Ces interactions donnent naissance à la dislocation notée 5.

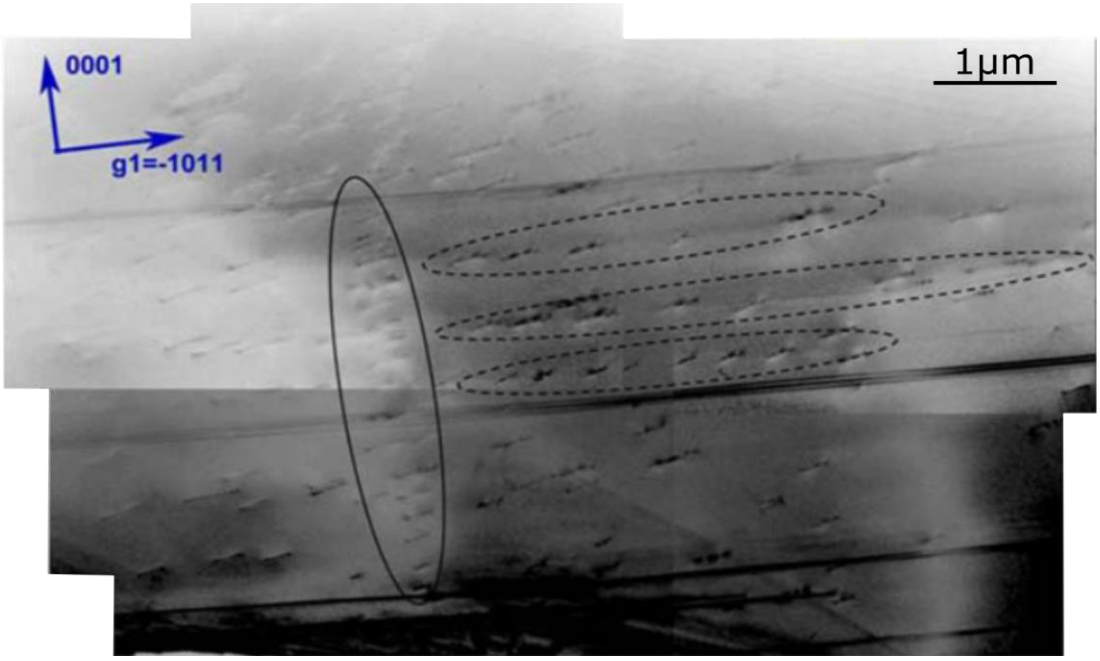


Figure 1-23 : Image de microscopie électronique en transmission de la phase MAX Ti_3AlC_2 déformée à température ambiante. L'ellipse noir montre des empilements de dislocations et celles en pointillées des murs de dislocations. D'après (Bei et al., 2013).

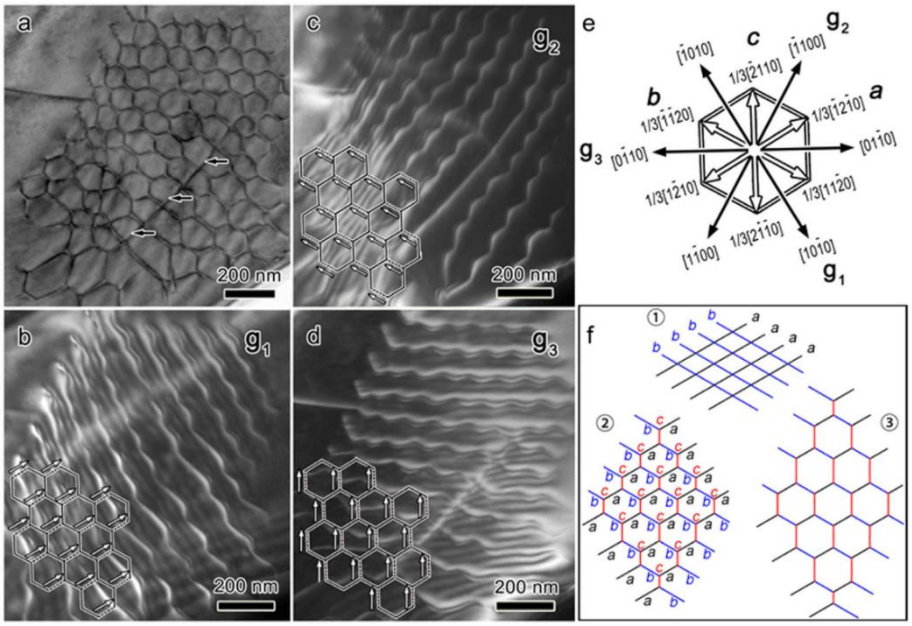


Figure 1-24 : a) Image de microscopie électronique en transmission de dislocations vis arrangées sous forme de réseaux dans le Ti_3AlC_2. Les flèches noires montrent des segments de dislocations qui ne réagissent pas. b)-d) Images MET en weak beam avec $\overrightarrow{g_1} = [10\bar{1}0]$ (b), $\overrightarrow{g_2} = [\bar{1}100]$ (c), $\overrightarrow{g_3} = [0\bar{1}10]$ (d). Les flèches blanches représentent le vecteur de Burgers des segments de dislocations sans contraste. e) Directions cristallographiques des vecteurs de diffraction (noir) et des vecteurs de Burgers (blanc). f) Illustrations de la formation des réseaux de dislocations vis avec les vecteurs de Burgers de type a (noir), b (bleu) et c (rouge). (1) Rencontre entre les dislocations de vecteurs de Burgers de type a et b, qui réagissent pour donner des segments de dislocations de type c (2). (3) Structure finale des réseaux de dislocations vis. D'après (Zhang et al., 2016).

Les interactions de dislocations permettent de créer des réseaux de dislocations. Un exemple observé dans Ti_2AlN est donné en Figure 1-21b). La Figure 1-24 montre une étude menée par Zhang *et al.* sur Ti_3AlC_2 déformée en compression à température ambiante. La Figure 1-24a) montre des réseaux de dislocations vis, possédant une structure hexagonale. La Figure 1-25 montre un réseau de dislocations présentes lors de la déformation en fluage de la phase MAX Ti_3AlC_2 (Drouelle et al., 2017).

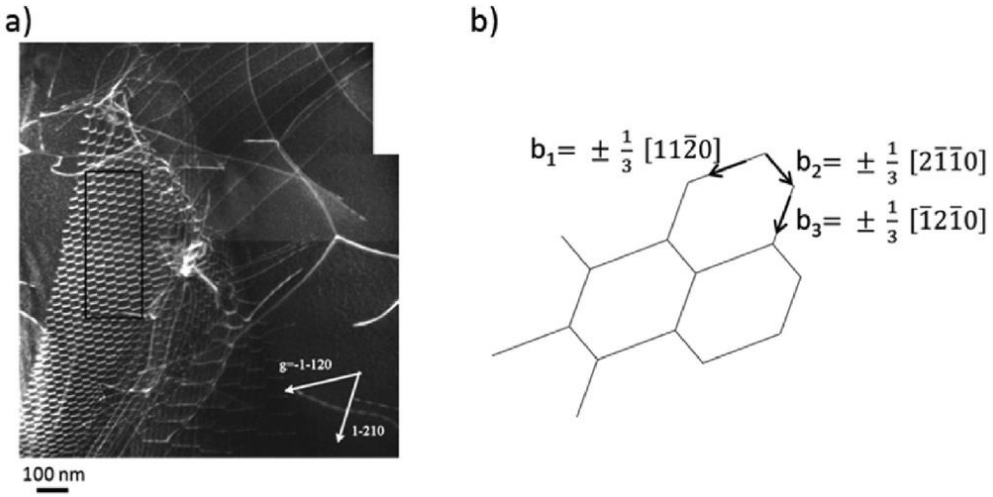


Figure 1-25 : a) Image de microscopie électronique en transmission en weak beam, avec $\vec{g} = [\bar{1}\bar{1}20]$, de réseaux de dislocations dans Ti_3AlC_2. b) Schéma des réseaux de dislocations observés dans le rectangle noir en a). D'après (Drouelle et al., 2017).

1.3.1.c) Kink Bands dans les phases MAX

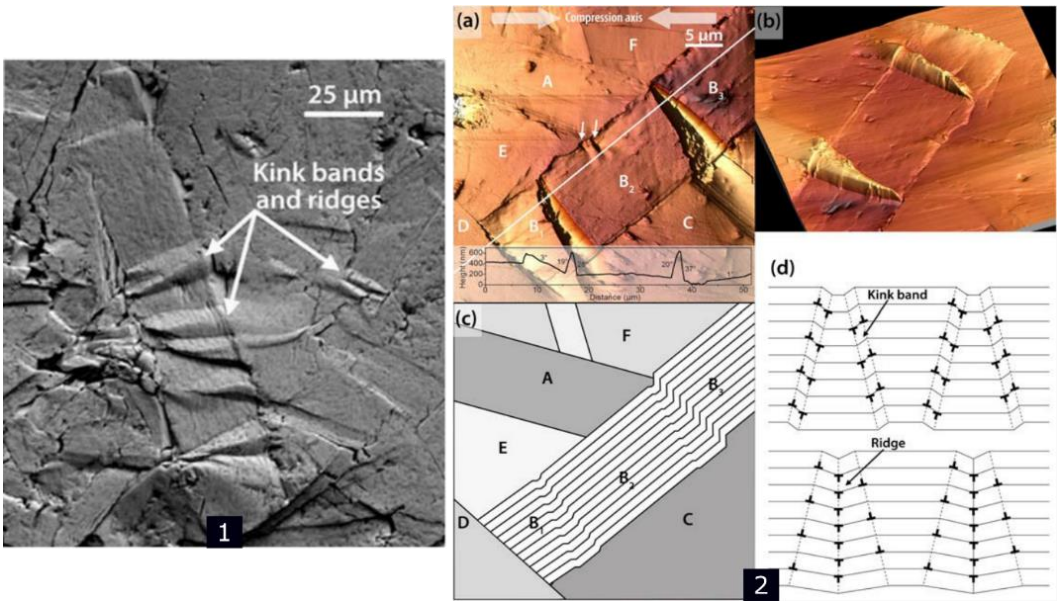


Figure 1-26 : (1) Image de microscopie électronique à balayage de la surface d'un échantillon de Ti_3AlC_2 déformé. Plusieurs kink bands sont visibles. (2) a), b) : Images de microscopie à force atomique en tomographie 3D de la surface du Ti_3AlC_2 déformé suivant deux orientations. c) Schéma de l'arrangement des grains observés en a) et b). d) Schéma de la formation des arrêtes à partir des murs de dislocations. D'après (Bei et al., 2013).

Comme expliqué dans la partie 1.2.2, les kink bands sont des défauts communs observés lors de la déformation des matériaux hexagonaux. Ils ont été largement observés dans les phases MAX. Les kink bands peuvent être observés à la surface du matériau déformé, comme le montre les images MEB et AFM obtenues sur Ti_3SiC_2, voir Figure 1-26 (1) (Bei et al., 2013). La Figure 1-26(2) a) et b) montrent une structure complexe résultant de l'interaction entre plusieurs murs de dislocations. La Figure 1-26(2) c) et la Figure 1-26(2) d) sont des schémas proposant une explication de la structure complexe observée.

La Figure 1-27 est une image de microscopie électronique en transmission montrant un kink band dans la phase MAX Ti_3SiC_2, qui a été déformée par indentation (Molina-Aldareguia, 2003). Sur celle-ci, on observe que les kink bands sont accompagnés de délamination, de fissures intragranulaires ainsi que de déchaussement de grains (Bei et al., 2013).

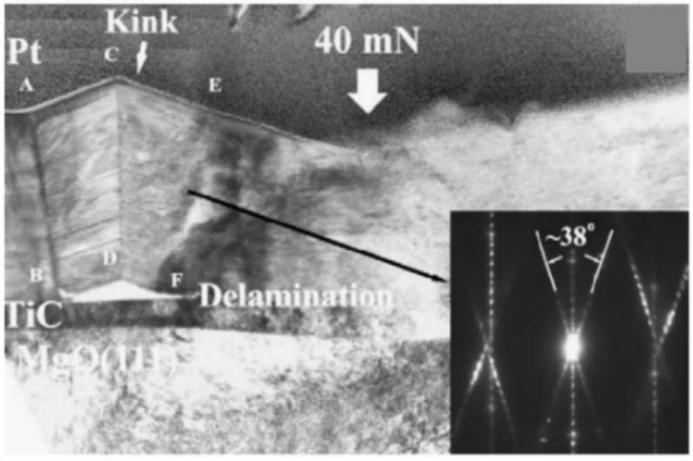


Figure 1-27 : Image de microscopie électronique en transmission de la phase MAX Ti_3SiC_2 indentée à 40mN avec une pointe Berkovich. Un kink band est visible ainsi que de la délamination. Le cliché de diffraction du kink band est mis en insert. D'après (Molina-Aldareguia et al., 2003).

1.3.2. Incipients Kink Bands (IKB)

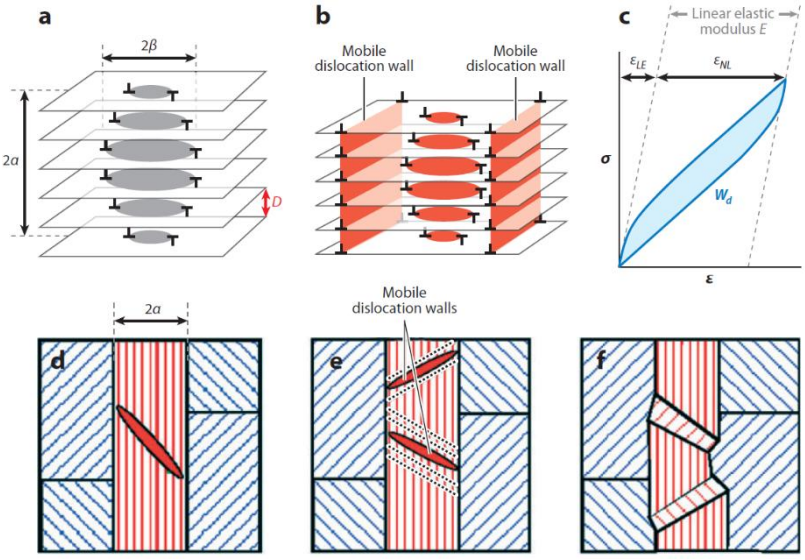


Figure 1-28 : Schéma explicatif du modèle d'Incipient Kink Band (IKB). a) Schéma d'un fin cylindre elliptique constitué de dislocations. b) Formation d'un IKB où les dislocations sont représentées. c) Schéma d'une courbe d'essais mécanique possédant une hystérèse. d) Schéma d'un IKB dans un grain dur (en rouge) entouré de grains mous (en bleus). e) Représentation des murs de dislocations mobiles autour des IKBs. Les pointillés schématisent les murs de dislocations qui s'éloignent de la source, cas possible uniquement pour des hautes températures ou des contraintes élevées. f) Même schéma qu'en d), mais où les murs de dislocations se sont associés aux joints de kink. D'après (Barsoum and Radovic, 2011).

Le modèle des Incipients Kink Bands (IKB) a été proposé par Barsoum *et al.* (Barsoum et al., 2003, 2005; Barsoum and Radovic, 2011) pour expliquer les premiers stades de formation des kink bands. Le modèle des IKB, présenté en Figure 1-28, s'appuie sur le modèle de Frank et Stroh (Frank and Stroh, 1952), voir partie 1.2.2. Les IKBs sont associées à la structure initiale des kink bands dont les murs de dislocations s'annihilent quand la contrainte exercée sur le matériau est supprimée et croissent quand la contrainte augmente (Barsoum et al., 2003, 2005; Barsoum and Radovic, 2011). Barsoum et *al.* ont aussi émis l'hypothèse que ce modèle pouvait expliquer le comportement hystérétique des courbes d'essais mécaniques. Ces dernières seraient liées à la formation d'Incipients Kink Bands lors de la charge et à l'annihilation de ces derniers lors de la décharge. Ce modèle a depuis été révoqué par Barsoum lui-même.

1.3.3. Dislocations hors plan de base

Du glissement de dislocations hors plan de base a déjà été observé dans les phases MAX par Guitton *et al.* (Guitton, Joulain, et al., 2014), par Zhang *et al.* (Zhang et al., 2015), ainsi que par Tromas *et al.* (Tromas et al., 2011). L'étude menée par Guitton *et al.* portait sur la déformation par compression uniaxiale du Ti_2AlN à haute température (900°C). L'expérience a été réalisée sous une pression de confinement, d'environ 350 MPa, afin d'éviter les fissures et d'aller plus loin en contrainte de déformation. La Figure 1-29 montre une image de microscopie électronique en transmission (en weak beam) du matériau déformé. L'orientation du plan de base est indiquée par le trait jaune en pointillé. Des dislocations courbées, montrées par les flèches noires, ont des segments qui ne se trouvent pas dans le plan de base (Guitton, Joulain, et al., 2014).

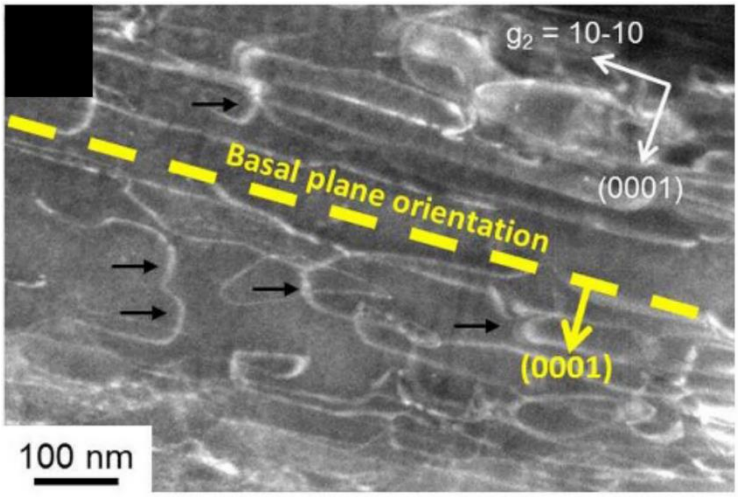


Figure 1-29 : Étude par weak beam de dislocations en microscopie électronique en transmission du Ti_2AlN déformé à 900°C. L'orientation du plan de base est indiquée en jaune et les flèches noires pointent des dislocations dont les segments ne se trouvent plus dans le plan de base. D'après (Guitton, Joulain et al., 2014).

1.3.4. Défauts d'empilement

Les défauts d'empilement sont une microstructure classique observée dans les phases MAX. Ils correspondent à l'insertion d'un plan d'éléments A (Kooi et al., 2003) ou à l'insertion d'une ou de

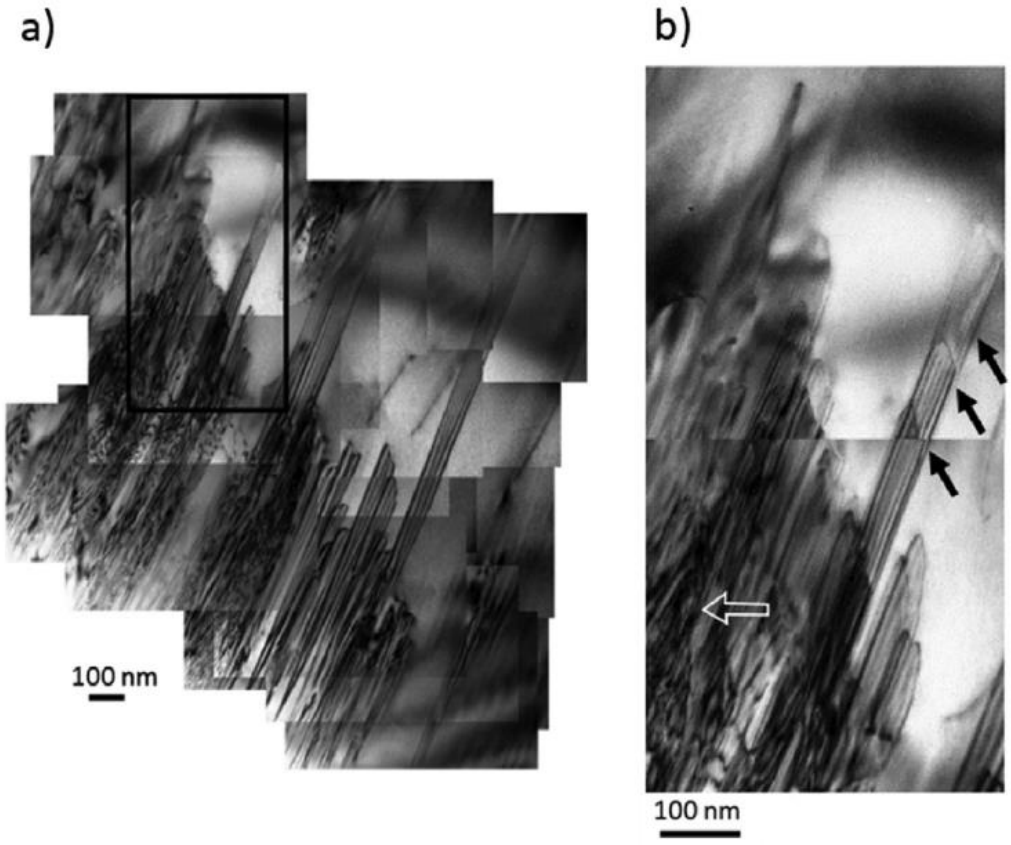


Figure 1-30 : a) Images de microscopie électronique en transmission en champ clair de défauts d'empilement dans un grain de Ti_3AlC_2, b) Image MET en champ clair de la zone sélectionnée par le rectangle noir en a). Les flèches noires montrent les défauts d'empilement et la flèche blanche un contraste complexe dû aux dislocations. D'après (Drouelle et al., 2017).

plusieurs couches d'octaèdres M_6X (Yu et al., 2003; Joulain et al., 2008). La Figure 1-30 montre des images de microscopie électronique en transmission en champ clair de défauts d'empilement dans la phase MAX Ti_3AlC_2 (Drouelle et al., 2017). Ces derniers ont été observés dans différents systèmes de phases MAX : Ti-Si-C (Farber et al., 1998; Yu et al., 2003; Kooi et al., 2003), Ti-Al-C (Wang and Zhou, 2002), Ti-Al-N (Joulain et al., 2008) et Zr-Al-C (Lin et al., 2006). Les défauts d'empilements sont générés lors de la croissance des phases MAX. Cependant, le vecteur de déplacement ayant une composante de cisaillement dans le plan, ces défauts peuvent avoir un rôle dans la déformation (Joulain et al., 2008).

1.3.5. Compression de micropiliers

La compression de micropiliers permet de sonder les propriétés mécaniques des phases MAX dans un volume monocristallin, suivant différentes orientations contrôlées du plan de base. Les premières compressions de micropiliers de phases MAX ont été réalisées par Brüsewitz *et al.* sur Ti_2InC et sur Ti_4AlN_3 (Brüsewitz et al., 2013). Ils ont montré que les micropiliers se déformaient par cisaillement lors du passage de dislocations glissant dans le plan de base, mais aussi qu'ils étaient sujets à la formation de kink bands et de fissures. Différentes études ont été réalisées depuis sur la compression des micropiliers de phases MAX (Higashi et al., 2018; Zhan et al., 2020; Pürstl et al., 2021). La Figure 1-31 montre quatre micropiliers de Ti_2AlC, réalisés dans des grains d'orientation différente et ayant subi des essais de compression (Zhan et al., 2020). Ces derniers ont été déformés par le passage de dislocations glissant dans le plan de base, dont on observe les lignes de glissement autour des micropiliers. Le micropilier en Figure 1-31e) a été déformé de manière plus importante, le conduisant à fracturer par endroit.

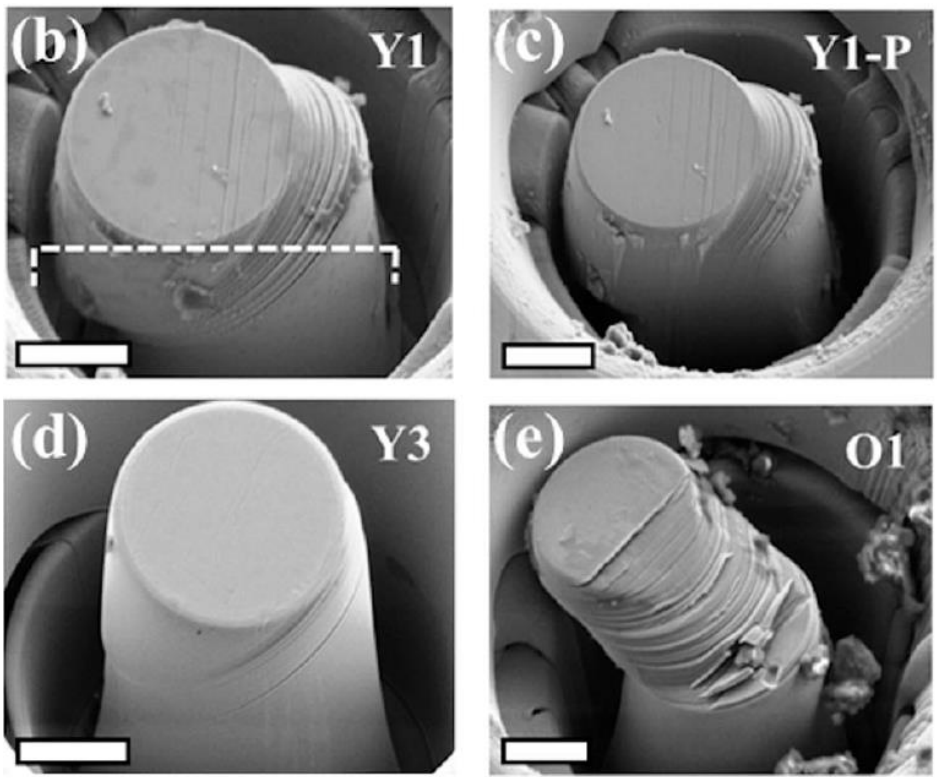


Figure 1-31 : Compression de micropiliers de Ti_2AlC orientés suivant différentes orientations. La barre d'échelle est de 5µm. D'après (Zhan et al., 2020).

1.3.6. Ripplocations

Gruber *et al.* ont travaillé sur la possibilité d'un nouveau mécanisme de microdéformation dans les phases MAX, produisant des comportements de « kinking élastique non linéaire ». Ce mécanisme, nommé Ripplocation, permettrait d'expliquer le phénomène hystérétique des courbes de contrainte-déformation (Gruber et al., 2016). Ils ont étendu le modèle des ripplocations 2D de Kushima *et al.* (Kushima et al., 2015), qui ont étudié des feuillets bidimensionnels de MoS_2, aux massifs de phases MAX. Différentes études ont été réalisées dans les phases MAX pour essayer de mettre en évidence les ripplocations (Gruber et al., 2016; Tallman et al., 2017; Barsoum and Tucker, 2017; Griggs et al., 2017). La Figure 1-32 montre deux simulations de quelques plans atomiques d'un échantillon de graphite, sur lesquels une contrainte de compression a été appliquée, mais localisée sur un seul plan atomique. Les ripplocations sont alors simulées de cette façon dans les matériaux 2D. Cette étude a ensuite été reprise par Gruber *et al.* et transposée aux phases MAX (Gruber et al., 2016).

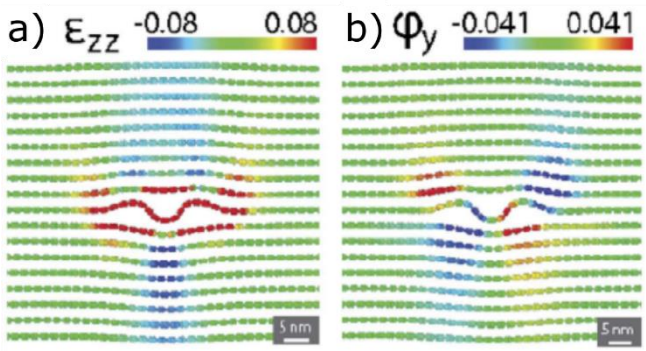


Figure 1-32 : Calculs atomistiques de a) ε_{zz} et b) de microrotation dans le graphite pour expliquer les ripplocations (Gruber et al., 2016).

1.3.7. Du maclage dans les phases MAX ?

De façon générale, il a été démontré que le maclage permet à un matériau d'avoir jusqu'à cinq systèmes de glissement supplémentaires (Yoo, 1981). Ce mode de déformation permet donc d'accommoder la déformation lorsqu'il ne peut y avoir suffisamment de systèmes de glissement activés. Cependant, dans les phases MAX, le principal mode de déformation rapporté dans la littérature est le glissement de dislocations dans le plan de base (Farber et al., 1998; Barsoum and El-Raghy, 1999; Barsoum et al., 2000, 2001). Le maclage de déformation n'a pas été recherché dans les phases MAX. Afin de comprendre pourquoi, il est important de revenir sur l'introduction du concept de kink band dans les années 40. En 1949, Hess et Barrett observent des kinks bands dans le zinc (Hess and Barrett, 1949). Ce matériau n'étant alors pas considéré comme sujet au maclage, ils en déduisent que les kink bands sont un mécanisme de déformation qui peut se substituer au maclage dans les hexagonaux lorsque le nombre de systèmes de glissement est insuffisant pour accommoder la déformation. Par analogie, lorsque Barsoum *et al.* identifient des kink bands dans Ti_3SiC_2, ils en concluent qu'il ne peut y avoir de maclage dans ce matériau puisque des kink bands y sont observés (Barsoum and El-Raghy, 1999). Dès lors, le maclage a été systématiquement exclu des mécanismes de déformation envisageables dans les phases MAX (Barsoum and El-Raghy, 1999; Barsoum et al., 1999, 2001; El-Raghy et al., 1999; Murugaiah et al., 2004).

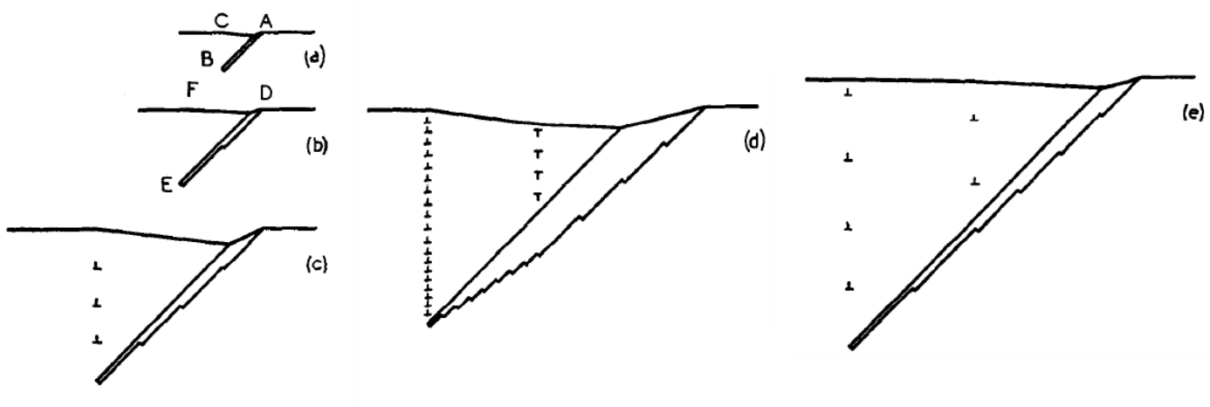


Figure 1-33 : Schéma de croissance d'une macle, qui ne traverse pas tout le cristal, avec accommodation par kinking dans le zinc. a) Croissance d'une macle en AB, avec une accommodation par kink (mur de dislocations) en C. b) Croissance d'une deuxième macle en DE parallèle à AB et de même épaisseur, mais deux fois plus grande. Le mur de dislocations se déplace en position FE. c) Répétition du phénomène de croissance en b), la macle continue de croître et le mur de dislocations se déplace à chaque fois vers une nouvelle position. d) Formation d'un second mur de dislocations ayant des vecteurs de Burgers de signes opposés au premier mur. La région maclée s'accompagne donc d'un kink band. e) Cas où le deuxième mur de dislocations possède des vecteurs de Burgers de même signe que le premier mur. D'après (Moore, 1955).

Pourtant, si la notion de kink band a été initialement introduite par Hess et Barrett pour proposer un mode de déformation dans des matériaux de structure hexagonale compacte qui ne se déformaient pas par maclage, les mécanismes de kink band et de maclage ne s'excluent pas mutuellement. Les deux phénomènes ont été observés de façon concomitante dans de nombreux matériaux (Bilby and Entwisle, 1954; Reed-Hill et al., 1968; Gektin et al., 1991; Wang et al., 2016). Moore a montré en 1955 que le maclage pouvait être accompagné de kink (Moore, 1955). La Figure 1-33 montre la croissance d'une macle dans le zinc, avec une accommodation de la déformation induite par formation de murs de dislocations. Quand une macle ne traverse pas entièrement le cristal, comme dans le cas de la Figure 1-33, le kink band permet d'accommoder les incompatibilités géométriques générées par la réorientation du cristal dû à la macle. Cette étude a été reprise et il est dorénavant commun d'observer des macles et des kink bands lors de la déformation dans des matériaux hexagonaux, comme le zinc, le Mg-Y, le Cu-Nb (Bilby and Entwisle, 1954; Reed-Hill et al., 1968; Gektin et al., 1991; Wang et al., 2016; Nizolek et al., 2017). La Figure 1-34 montre une étude récente montrant la coexistence entre

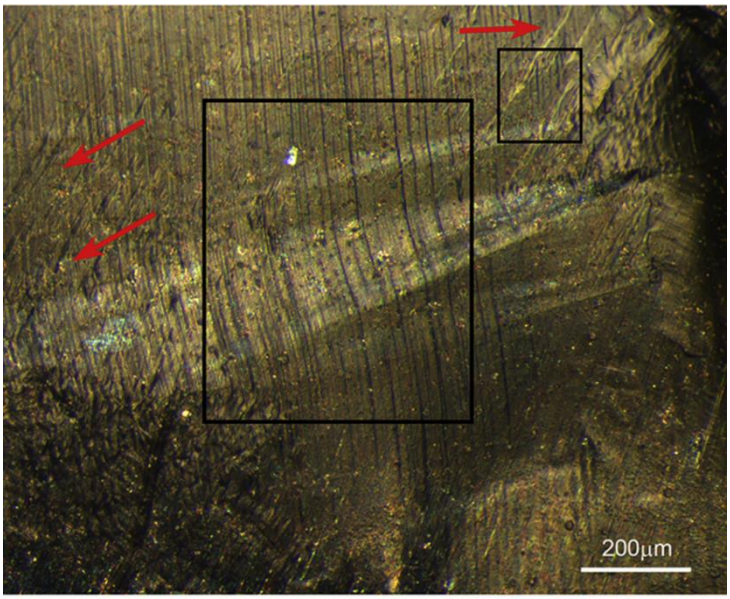


Figure 1-34: Image optique de macles $(\bar{1}012)$ (indiquées par les flèches rouges) et d'un kink band dans le Mg-Y. D'après (Wang et al., 2016).

des macles de déformation et un kink band (Wang et al., 2016). Il y est clairement montré, par image de microscopie optique, que les kink bands peuvent être présents en même temps que des macles. L'étude menée est suffisamment complète pour n'avoir aucun doute sur la nature des macles et du kink band.

L'assertion disant qu'il ne pouvait y avoir en même temps macles et kink bands n'est pas correcte, mais elle a tout de même conduit à ne pas chercher le maclage dans les phases MAX. Le maclage de déformation est très présent dans les matériaux hexagonaux, il est donc légitime de se poser la question quant au rôle possible du maclage dans la déformation des phases MAX.

En se basant sur les travaux prouvant l'existence de macle et de kink band, le maclage de déformation va donc être recherché dans cette thèse. L'analyse portera sur une étude du polycristal de Ti_2AlN ainsi que sur une étude du monocristal de Cr_2AlC en utilisant différentes techniques de caractérisation complémentaires, permettant de sonder la surface (microscopie à force atomique) et le volume (microscopie électronique en transmission et cartographie automatisée d'orientation cristallographique) de déformation.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

2.1. Préparation des échantillons

2.1.1. Synthèse

Les échantillons utilisés lors de cette thèse sont la phase MAX Ti_2AlN polycristalline, obtenue par pressage isostatique à chaud et la phase MAX Cr_2AlC monocristalline synthétisée par croissance en solution sous haute température. Les deux échantillons utilisés sont des phases MAX de type 211 dont la structure cristallographique est donnée en Figure 2-1. Les paramètres de maille du Ti_2AlN sont $a = 2{,}99$ Å et $c = 13{,}59$ Å, et ceux du Cr_2AlC sont $a = 2{,}86$ Å et $c = 12{,}80$ Å. De plus, le module d'Young et le coefficient de Poisson du Ti_2AlN sont $E = 277$ GPa et $\nu = 0{,}19$ (Radovic et al., 2006), et ceux du Cr_2AlC sont $E = 245$ GPa et $\nu = 0{,}20$ (Hettinger et al., 2005).

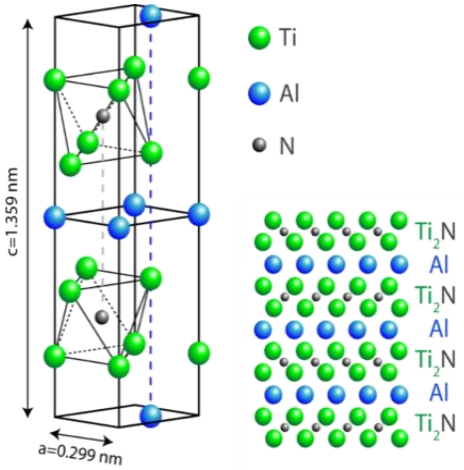


Figure 2-1 : Structure cristallographique du Ti_2AlN et qui correspond aussi à celle du Cr_2AlC.

2.1.1.a) Synthèse des échantillons de Ti_2AlN par Pressage Isostatique à Chaud (HIP)

L'échantillon de Ti_2AlN, utilisé pour cette étude, a été synthétisé par métallurgie des poudres à l'Institut Pprime, par Antoine Guitton lors d'une précédente thèse (Guitton, 2013). Comme montré en Figure 2-2a), une montée en température est réalisée pendant 45 min afin d'atteindre une température de 1450°C. Ensuite, cette température est maintenue pendant 480 min puis un refroidissement est effectué dont la durée est aussi de 480 min. Un cycle de pression, montré en Figure 2-2b), est effectué en simultané que le cycle de température. Une montée en pression est réalisée pendant 45 min jusqu'à 10 MPa. La pression est alors augmentée à 80 MPa en 60 min, puis un maintien en pression est réalisé pendant 420 min. En dernier lieu, un retour à pression atmosphérique est effectué pendant 480 min. Les échantillons ainsi obtenus sont des polycristaux dont la taille des grains varie entre 10 et 50 µm, voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Ces tailles de grains permettront de réaliser des essais de

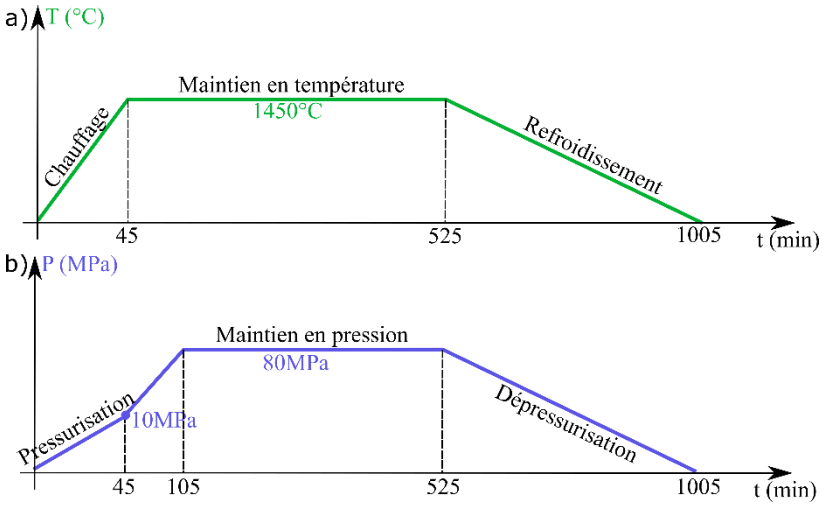


Figure 2-2: Conditions expérimentales en a) température et b) pression appliquées aux poudres lors de la synthèse du Ti_2AlN. D'après (Guitton, 2013).

nanoindentation (taille maximale des empreintes de l'ordre de quelques micromètres) dans les conditions du monocristal.

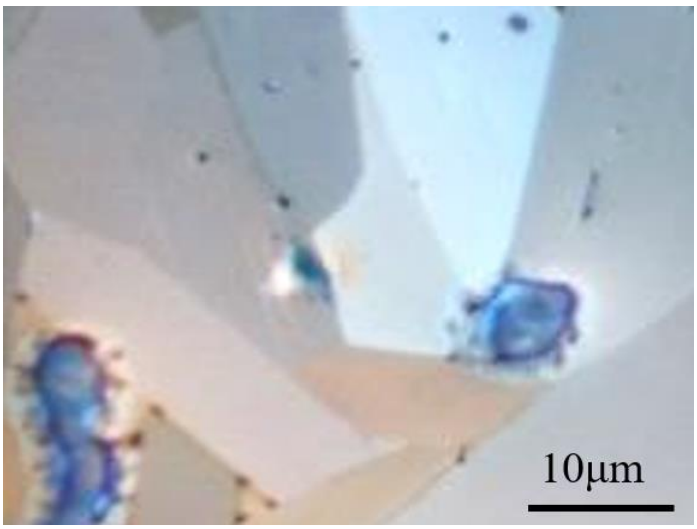


Figure 2-3 : Image de microscopie optique du Ti_2AlN polycristallin utilisé lors de cette étude.

2.1.1.b) Synthèse des échantillons de Cr_2AlC par croissance en solution sous haute température

Les monocristaux de Cr_2AlC ont été synthétisés par croissance en solution sous haute température au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMPG) à Grenoble dans le groupe de Thierry Ouisse (Ouisse et al., 2013b). Les échantillons obtenus, voir Figure 2-4, sont sous forme de plaquettes de quelques cm^2, orientés selon le plan de base. Cela signifie qu'ils sont orientés de telle sorte que la normale aux plaquettes soit l'axe (0001) de la structure Cr_2AlC. De plus, les échantillons ont une l'épaisseur d'environ 1 mm. En travaillant sur la tranche de ces monocristaux, il sera ainsi possible de choisir l'orientation du plan de base par rapport à la surface testée, mais également de bénéficier de très larges plages de travail (à l'échelle d'un essai micromécanique) pour s'assurer de la reproductibilité de ces essais.

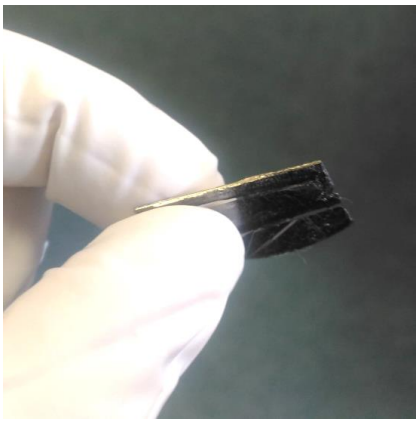


Figure 2-4 : Image d'un monocristal de Cr_2AlC synthétisé par croissance en solution sous haute température.

2.1.2. Polissage des échantillons

Le polissage des échantillons est une étape cruciale dans l'étude présentée dans ce manuscrit. En effet, afin d'utiliser la nanoindentation, il est nécessaire d'avoir une rugosité la plus faible possible (inférieur

Rodage						
Vitesse de la tête (rpm)	Vitesse du plateau (rpm)	Pression (DaN)	Nom du disque - Temps (s)	Nom du disque - Temps (s)	Nom du disque - Temps (s)	Nom du disque - Temps (s)
150	100	1,5	MD Piano 80 - 200	MD Piano 220 - 300	MD Piano 1200 - 900	MD Piano 2000 - 900
Polissage conventionnel						
Vitesse de la tête (rpm)	Vitesse du plateau (rpm)	Pression (DaN)	Dosage (mL) - Fréquence (gouttes.s^{-1})	Solution - Temps (s)	Solution - Temps (s)	Solution - Temps (s)
150	100	0,5	0,5 - 0,5	Solution diamantée de 6 µm - 900s	Solution diamantée de 3 µm - 900s	Solution diamantée de 1 µm - 900s
Polissage mécanochimique						
Vitesse de la tête (rpm)	Vitesse du plateau (rpm)	Pression (DaN)	Solution - Temps (s)			
150	80	0,8	Silice colloïdale - 900			

Tableau 2-1 : Paramètres de polissage de l'échantillon Cr_2AlC-90°.

au nanomètre), une très grande planéité et pas d'écrouissage. Une succession d'étapes de polissage a donc été réalisée afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées.

Les échantillons de Cr_2AlC sont sous la forme de plaquettes et ont donc été enrobés afin de travailler sur leur tranche. Ensuite, le polissage est effectué en trois étapes : le rodage, le polissage conventionnel et le polissage mécanochimique (CMP), afin de garantir une rugosité très faible sans écrouissage. Ces trois différents polissages ont nécessité des disques de polissages ainsi que des paramètres différents, présentés en Tableau 2-1. Après le polissage mécanochimique à la silice colloïdale, la surface de l'échantillon a été nettoyée, tout d'abord à l'aide d'un tensioactif (Triton x100) dilué à 1%, puis avec un pistolet à neige carbonique. La polisseuse semi-automatique utilisée est la Mecatech 234 de la marque Presi.

2.2. Nanoindentation

La nanoindentation est un essai mécanique non destructif permettant de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux (par exemple, le module d'Young et la dureté) en indentant leurs surfaces avec une pointe. Cette technique permet de travailler à très petite échelle et en particulier, à l'échelle du grain pour les matériaux polycristallins permettant ainsi d'être dans les conditions du monocristal. Il est donc important d'avoir des surfaces d'échantillon de très faible rugosité et sans écrouissage, car les propriétés mécaniques du matériau pourraient être modifiées. Le principe de la nanoindentation consiste à étudier le déplacement d'un indenteur (*i.e.* l'enfoncement de l'indenteur) de géométrie connue dans le matériau en fonction de la force appliquée. Un cycle de charge-décharge est alors effectué, permettant de sonder les réponses élastique et plastique du matériau. Elle permet aussi, à faible charge, d'induire les premiers stades de la plasticité et ainsi de les étudier. Les charges pouvant être appliquées sur le matériau varient entre la centaine de micronewtons et la centaine de millinewtons. Différentes pointes et poinçons peuvent être utilisés comme indenteur. Durant cette thèse, les pointes Berkovich (pyramide à base triangulaire) et sphérique, ainsi que le poinçon plat ont été utilisés.

2.2.1. U-NHT – Anton Paar

Trois nanoindenteurs ont été utilisés lors de cette thèse, le premier est le Ultra Nano-Hardness Tester (U-NHT) de Anton Paar, montré en Figure 2-5. Cet instrument possède un indenteur (représenté en vert sur le schéma) et une référence (schématisée en bleu). Tous deux sont montés sur des ressorts qui, grâce à leurs raideurs (K_1 et K_2) et aux actuateurs piézoélectriques, permettent d'enfoncer l'indenteur et la référence dans la surface du matériau. Dans ce dispositif, la référence est dite « active », ce qui signifie qu'elle est asservie en force sur la surface afin de compenser les vibrations parasites ainsi que la dérive thermique. Cela permet d'avoir une grande stabilité mécanique et thermique. Des capteurs capacitifs (C_1 et C_3) sont utilisés comme cellules de force aussi bien sur la référence active que sur la colonne d'indentation. Le capteur capacitif C_2 permet, quant à lui, de mesurer le déplacement effectué par la pointe de l'indenteur par rapport à la référence active. La mesure indépendante, du déplacement et de la force exercée sur l'indenteur, permet de piloter l'appareil en force ou en déplacement. Enfin, une table motorisée et un microscope optique permettent de positionner parfaitement l'échantillon sous la pointe de l'indenteur. Toutefois, la distance entre l'indenteur et la référence est de l'ordre de quelques millimètres, ce qui implique qu'une surface parfaitement plane est nécessaire (dénivelé inférieur à 50µm sur 3mm) pour l'indentation. La surface de l'échantillon doit donc être sans défauts de surface et avec une rugosité très faible. Le polissage est donc une étape importante dans le processus d'indentation.

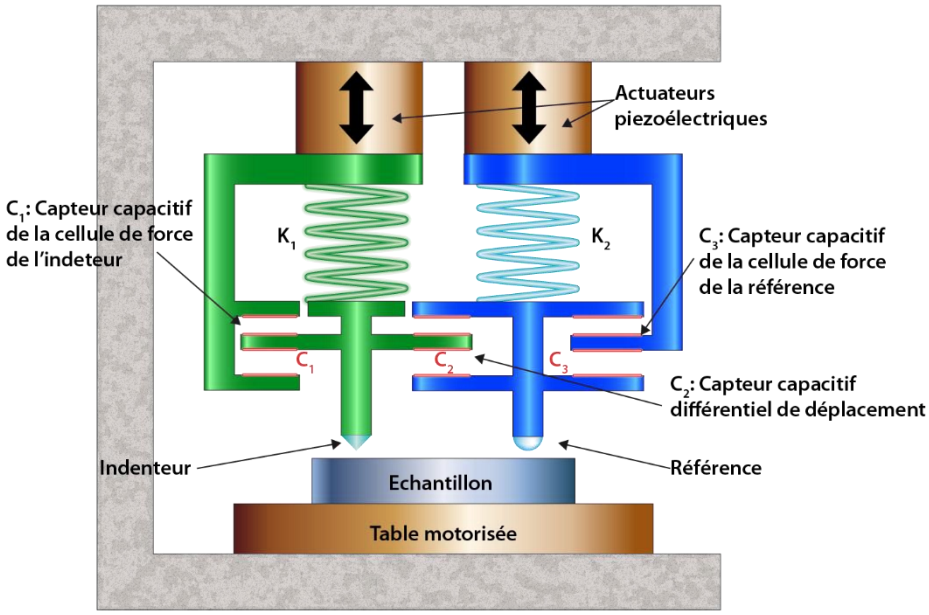


Figure 2-5 : Schéma de principe du nanoindenteur U-NHT – Anton Paar.

2.2.2. Alemnis Standard Assembly (ASA)

Le second nanoindenteur utilisé est le Alemnis Standard Assembly (ASA), montré en Figure 2-6a) (Rabe et al., 2004; Guillonneau et al., 2018). La particularité de ce nanoindenteur est son couplage avec un Microscope Électronique à Balayage (MEB) (comme sur la Figure 2-6 b)), permettant de faire de la nanoindentation ou de la compression de micropiliers *in situ* dans une enceinte de MEB. Grâce à cette technique, il est possible d'observer et d'enregistrer la déformation produite lors des essais mécaniques d'indentation ou de compression. Cet appareil dispose d'une cellule de force qui se situe sous le porte-échantillon (à droite en bleu sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**b)). L'échantillon, qui doit d'abord être monté sur un support, se positionne sur le porte-échantillon (en orange sur la Figure 2-6 b)) et peut être déplacé en x et en y. La pointe de l'indenteur se situe en face de l'échantillon (en vert sur la Figure 2-6 b)) et possède un mouvement en z dans le dispositif. Le nanoindenteur est piloté en déplacement grâce à un actuateur piézoélectrique. Il s'agit donc d'une « machine dure », ce qui est un avantage dans l'étude de matériaux au comportement fragile. Ainsi dans le cas de la compression de micropiliers, en cas de fissuration de l'échantillon, ou de déclenchement soudain de la plasticité, la pointe n'écrase pas le micropilier à la recherche d'une force (comme pour une compression avec une force imposée). Cet appareil, idéal pour des essais *in situ* dans un MEB, peut tout aussi bien être utilisé en *ex situ*.

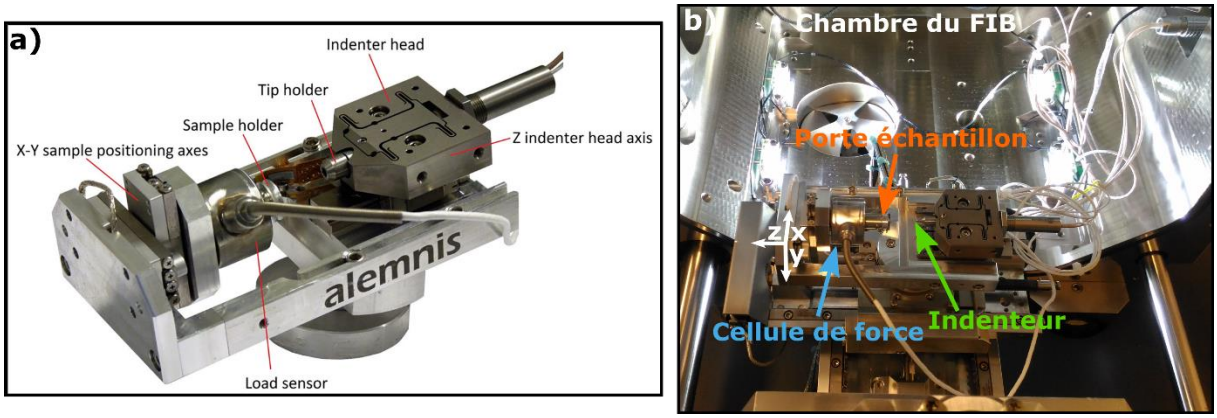


Figure 2-6 : a) Image du nanoindenteur Alemnis, d'après (Guillonneau et al., 2018), b) Nanoindenteur Alemnis positionné devant la chambre du FIB de l'Institut Pprime.

2.2.3. NanoTest Platform 3 de Micro Materials

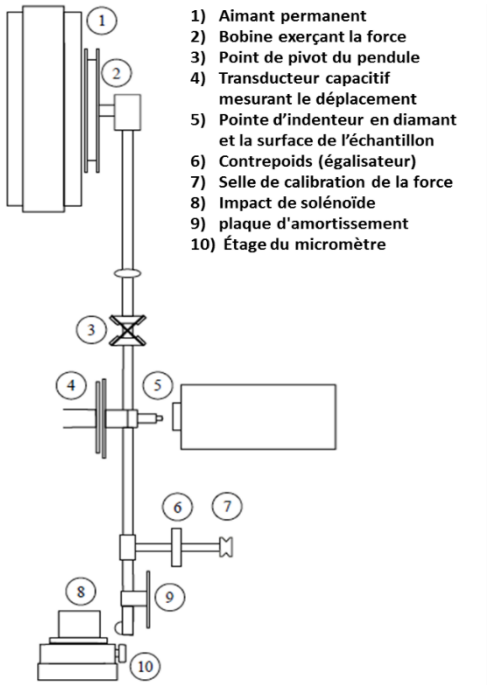


Figure 2-7 : Schéma expliquant le principe du nanoindenteur NanoTest Platform 3 de Micro Materials.

L'indenteur NanoTest Plastform 3 de Micro Materials a été utilisé pour réaliser des empreintes Berkovich en température sur la phase MAX Ti_2AlN. Cette expérience a été faite lors d'une collaboration avec le groupe de Sandra Korte de Institut für Metallkunde und Mettalphysik (IMM), RWTH Aachen University en Allemagne, dans le cadre de la thèse de Wilgens Sylvain (Sylvain, 2016). En revanche, l'étude des mécanismes de déformation, mis en œuvre lors de la formation de ces empreintes, fait l'objet du Chapitre 3 de la présente thèse. Le schéma de principe du nanoindenteur, basé sur un montage pendulaire, est présenté en Figure 2-7. Cet appareil peut travailler à température ambiante ou à haute température, jusqu'à 800°C. Afin de travailler à haute température, le porte-échantillon et éventuellement la pointe sont chauffés. Lors des essais de nanoindentation présentés lors de cette thèse, seul le porte-échantillon a été chauffé ce qui a entraîné des pertes de chaleur. Les expériences ont été réalisées sous vide secondaire, *i.e.* à environ 3×10^{-5} mbar.

2.2.4. Analyse des courbes d'indentation

Au-delà de la mesure de dureté, l'analyse des courbes d'indentation permet également d'identifier les différentes étapes de déformation du matériau et ainsi de mieux comprendre les structures de déformation présentes autour de l'empreinte. Sur le U-NHT, une pointe sphérique a été utilisée pour réaliser des empreintes d'indentation, car dans cette configuration il est possible d'obtenir une déformation plus étendue, tout en restant cantonnée aux premiers stades de plasticité. Ceci rend plus facile l'analyse postérieure des structures de dislocations moins denses, générées autour de l'empreinte. De plus, le contact élastique sphère-plan, défini aussi par le nom de contact de Hertz, est connu sous certaines conditions et permet ainsi de remonter à la relation entre la force et le déplacement. Le rayon de contact de l'indenteur peut ainsi être calculé à tout moment en utilisant uniquement la force ou le déplacement, ce qui permet d'exploiter au maximum les courbes d'indentation.

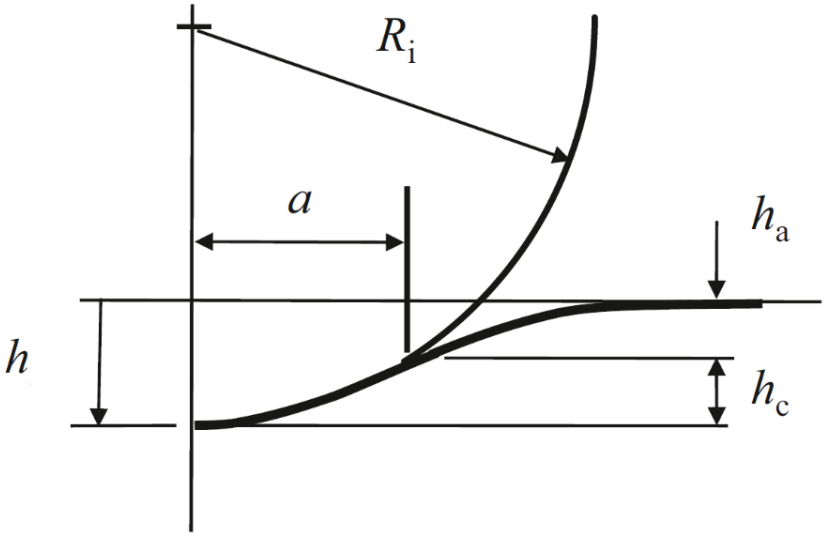


Figure 2-8 : Schéma de contact entre un indenteur rigide (de rayon R_i) et une surface plane. Le rayon du cercle de contact est noté a, la profondeur totale de pénétration est h, enfin h_c représente la profondeur de contact. D'après (Fischer-Cripps, 2011).

La Figure 2-8 montre un schéma expliquant le contact sphère-plan qui a lieu lors de l'indentation sphérique. Le régime élastique, qui correspond au contact élastique sphère-plan, est définie par la loi de Hertz, donnée par la formule suivante (Fischer-Cripps, 2011) :

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \qquad (2\text{-}1)$$

Avec P la force exercée lors de l'indentation, R le rayon de courbure de la pointe de l'indenteur (noté R_i sur la Figure 2-8), h le déplacement de la pointe lors de l'indentation et E* le module réduit de l'indenteur et du matériau. Il est à noter que la loi de Hertz n'est valide qu'à la condition que R soit très supérieur à h. Le module réduit est donné par l'équation suivante où v est le coefficient de poisson du matériau et de l'indenteur et $E_{matériau}$ et $E_{indenteur}$ représente respectivement le module d'Young du matériau et celui de l'indenteur :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{matériau}^2}{E_{matériau}} + \frac{1 - \nu_{indenteur}^2}{E_{indenteur}} \qquad (2\text{-}2)$$

Afin de pouvoir exploiter les courbes d'indentation obtenues en utilisant la loi de Hertz, il est primordial de connaître précisément le rayon de courbure de la pointe sphérique, ce qui est le cas dans l'étude présentée lors de cette thèse. L'indentation sphérique est donc un atout pour l'identification les mécanismes de plasticité présents dans les échantillons. Une calibration de la pointe est ainsi réalisée dans la silice, car les différents paramètres mécaniques ($E_{silice} = 72$ GPa et $\nu_{silice} = 0{,}17$) de ce matériau sont connus.

Le calibrage de la pointe est obtenu en utilisant l'équation (*2-1*). Pour cela, la force P est tracée en fonction de $h^{\frac{3}{2}}$. Tant que la courbe est linéaire, cela signifie que l'indenteur a une forme de sphère. Sur cette période, la pente nous donne le rayon de la sphère. En sachant que la pointe de l'indenteur est en diamant ($E_{indenteur} = 1141$ GPa et $\nu_{indenteur} = 0{,}07$), le module réduit indenteur-silice vaut 69,6GPa, donnant un rayon de courbure de 5,3 µm. Cependant, cette valeur de rayon de courbure n'est valide que pour un déplacement compris entre 0 et 200 nm, car la profondeur d'indentation ne doit pas être trop élevée pour que la loi de Hertz reste valide.

De plus, le contact de Hertz nous permet également de déterminer le rayon de contact a de l'indenteur, pour une profondeur d'indentation donnée. Dans ce cas précis (pour le contact de Hertz), il est à noter que $h_c = {}^{h}/_{2}$. En prenant le schéma en Figure 2-8, il en découle que :

$$R^2 = a^2 + \left(R - \frac{h}{2}\right)^2 = a^2 + R^2 - Rh - \frac{h^2}{4} \quad (2\text{-}3)$$

Comme R est très supérieur à h (condition de validité de la loi de Hertz), $\frac{h^2}{4}$ est négligeable. On peut donc définir le rayon de la sphère de contact de la façon suivante :

$$a = \sqrt{Rh} \quad (2\text{-}4)$$

2.3. Sonde Ionique Focalisée (FIB)

La Sonde Ionique Focalisée (FIB) est un dispositif permettant de graver un échantillon avec un faisceau d'ions dans la zone d'étude choisie. La progression de la gravure est contrôlée grâce à un MEB. Le FIB a donc deux colonnes, une électronique pour l'observation et une ionique pour la gravure. L'Institut Pprime dispose d'un Dual Beam Helios NanoLab G3 CX de Thermo Fisher Scientific. La source de la colonne électronique est de type « Field Emission Gun » (FEG). La tension d'accélération de cette colonne est comprise entre 500 V et 30 kV et le courant peut être modulé entre 1,1 pA et 65 nA. La colonne ionique est située à 52° de la verticale avec une source Gallium. Les ions Ga^+ sont éjectés permettant ainsi la gravure du matériau. Les tensions d'accélération et courant pouvant être utilisées sont les mêmes que pour la colonne électronique. Le FIB dispose aussi d'un injecteur à gaz, permettant des dépôts de platine électronique et ionique, ainsi que d'un micromanipulateur appelé « Easy Lift » en tungstène nécessaire au maniement des lames de Microscopie Électronique en Transmission (MET), par exemple. Les techniques permettant de fabriquer des micropiliers ou des lames de microscopie avec un FIB vont maintenant être détaillées.

2.3.1. Fabrication de micropiliers

Des micropiliers, de sections carrées, ont été façonnés dans les monocristaux de Cr_2AlC en utilisant le FIB et pilotés par le logiciel NanoBuilder. Les détails de la fabrication des micropiliers ainsi que la prise

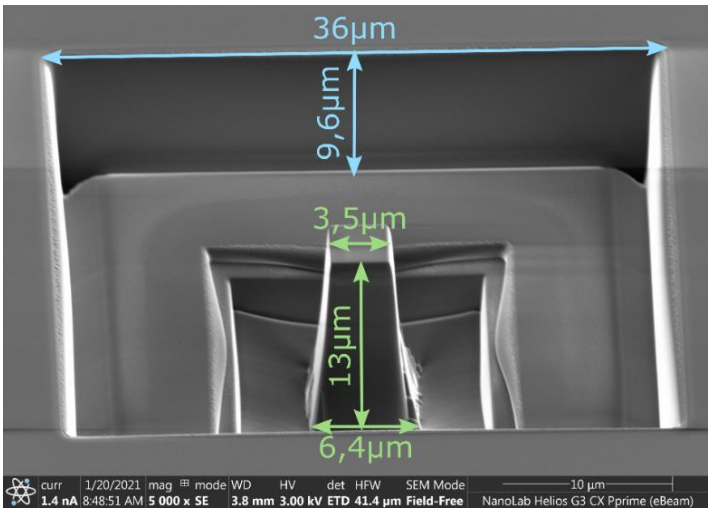


Figure 2-9 : Micropilier de section carrée obtenu avec le logiciel NanoBuilder. Les tailles caractéristiques du micropilier et de la fosse sont indiquées.

en main du logiciel NanoBuilder sont donnés en Annexe A. Les micropiliers sont gravés en trois étapes, la première à un courant de 9 nA afin de réaliser la fosse, la deuxième à 790 pA pour affiner la taille du micropilier et la dernière à 430 pA pour nettoyer le micropilier final. Les micropiliers possèdent une section d'environ 3,5 µm, une hauteur d'environ 13 µm et se trouvent au milieu d'une fosse de 36 µm de côtés, comme le montre la Figure 2-9. Les micropiliers ont été réalisés avec une section carrée afin de caractériser plus facilement les lignes de glissement par MEB après essais de compression.

2.3.2. Compression de micropiliers in situ

La compression de micropiliers *in situ* permet d'observer leurs déformations en chaque instant. Pour ce faire, un poinçon plat d'un diamètre de 20 µm a été utilisé lors de cette étude avec le nanoindenteur ASA. Le vide, permettant l'utilisation d'un faisceau d'électrons, doit être inférieur à $2{,}5 \times 10^5$ Pa. Lors de cette expérience, deux personnes sont nécessaires (une se concentrant sur le nanoindenteur et l'autre sur le MEB) pour avoir de bonnes conditions de travail. Afin d'avoir la meilleure résolution lors de l'essai de compression, le dispositif Alemnis est tilté à 20° et à une distance de travail d'environ 15 mm. Une distance de travail plus petite n'est pas envisageable du fait de la géométrie de la pièce polaire. Après avoir procédé à tous les réglages, le poinçon de l'indenteur peut être approché de la surface, en utilisant le logiciel de pilotage Alemnis Micro Indentor Control Software (AMICS).La Figure 2-10a) montre une vue de MEB de la zone des micropiliers avec le poinçon plat. La Figure 2-10b) et la Figure 2-10c) montrent la difficulté du positionnement du poinçon plat sur le sommet du micropilier, du fait de l'ombrage. Ce dernier est dû au tilt utilisé, ainsi qu'au manque de visibilité des parois de la fosse. En effet, la fosse possède une section de 36 µm et le poinçon un diamètre de 20 µm. Les

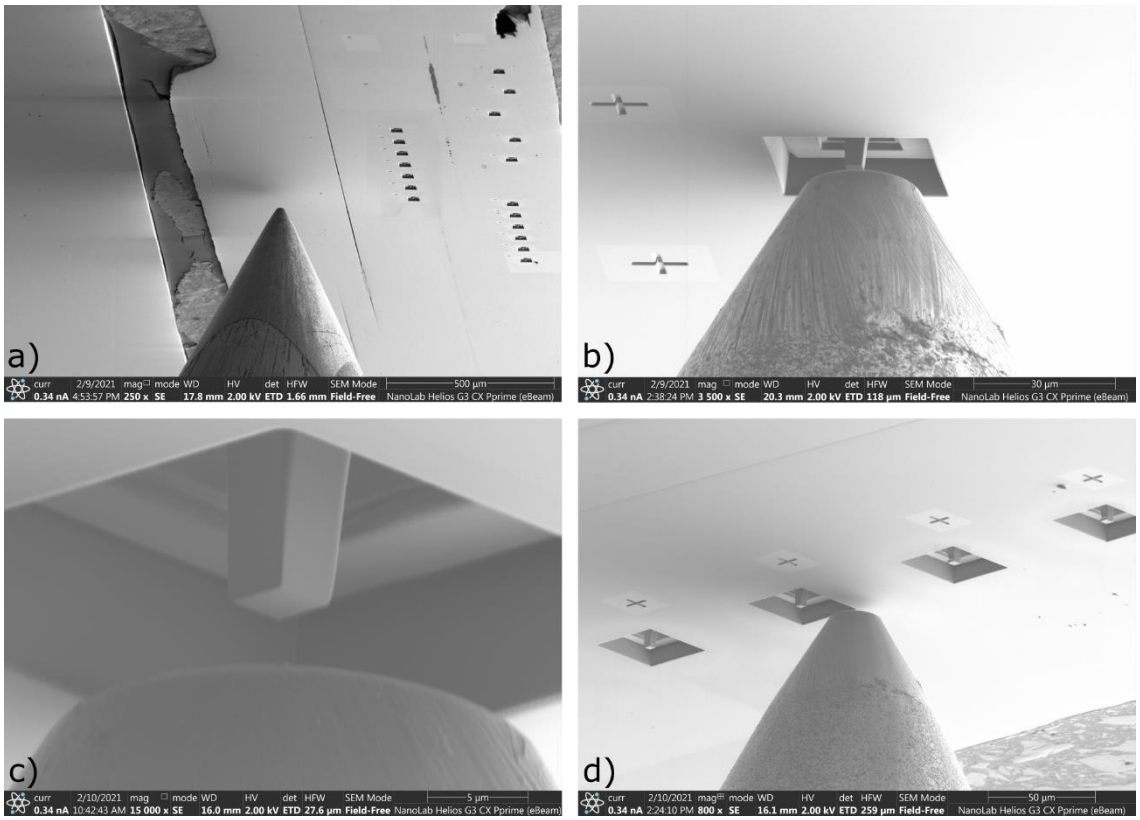


Figure 2-10 : Images de microscopie électronique à balayage tiltés à 20°. a) Positionnement du poinçon plat dans la zone des micropiliers. b) Positionnement du poinçon plat par rapport au sommet du micropilier et ainsi que de la fosse. c) Positionnement plus précis du poinçon plat avant la compression du micropilier (rotation de 45° de l'échantillon). d) Réseau de micropiliers où les deux premiers (en haut à droite) ont été compressés et le poinçon se rapproche du troisième micropilier (rotation de 45° de l'échantillon).

paramètres d'imagerie de la vidéo sont les suivants : balayage de 1µs avec une résolution de 1536x1024 pour un courant de 3 kV à 1,4 nA. À la fin de l'essai, le poinçon est rétracté de la surface pour être positionné sur le prochain micropilier à indenter (comme montré en Figure 2-10d). Les courbes obtenues lors de l'indentation représentent la force appliquée en fonction du déplacement du poinçon. Il est donc important de prendre en compte la compliance du dispositif (ressort de la cellule de force) afin de corriger la mesure de déplacement de l'indenteur. Le logiciel Alemnis Materials Mechanics Data Analyzer (AMMDA) permet de corriger le déplacement d (en mètre) en utilisant la formule suivante, où F est la force en Newton :

$$d_{corrigé} = d - F \times 0{,}0000042 \tag{2-5}$$

La Figure 2-11a) représente la courbe de force-déplacement obtenue lors de l'indentation de la surface du Cr_2AlC monocristallin avec le poinçon plat, utilisé lors des essais de compression. Cette courbe permet de déterminer l'angle que possède l'indenteur avec la surface, mais aussi avec le sommet des micropiliers, voir Figure 2-11b). En effet, le poinçon plat n'est jamais parfaitement parallèle au micropilier. Il possède ainsi un angle α de 0,6°, comme montré en Figure 2-11b), ce qui est très faible. Le poinçon plat possède ainsi une très bonne orientation.

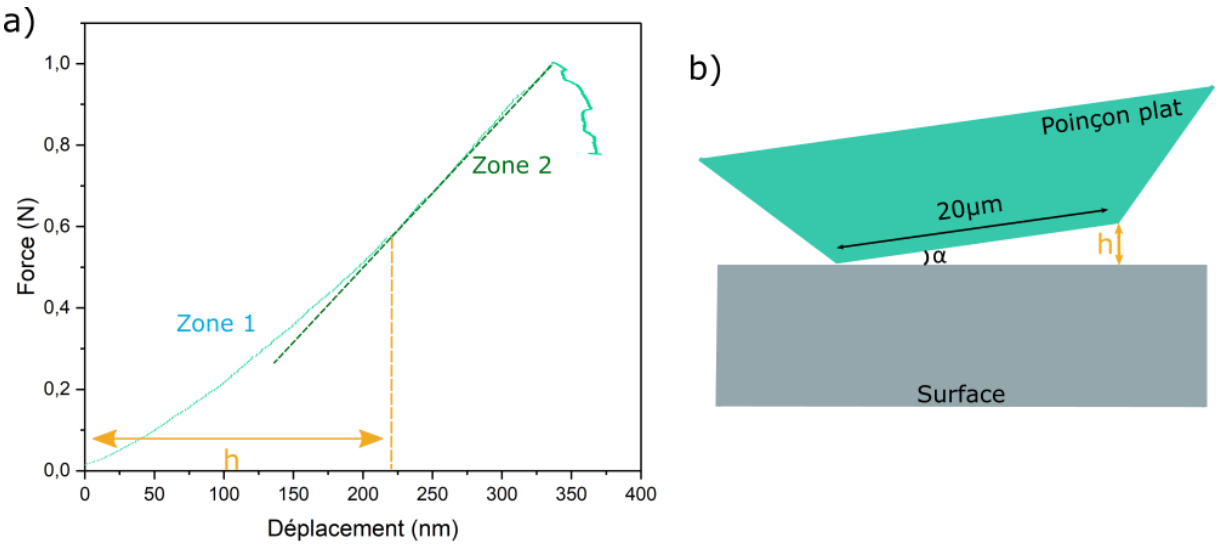


Figure 2-11 : a) Courbe force-déplacement réalisée lors de l'indentation de la surface de l'échantillon de Cr_2AlC monocristallin avec le poinçon plat. b) Schéma expliquant l'angle entre le poinçon plat et la surface. La hauteur h est trouvée grâce à la courbe en a).

2.3.3. Extraction de lames de microscopie

Le FIB est un atout important dans la réalisation des lames de microscopie. Cela permet d'avoir des lames fines sur une longueur et une largeur définies. La zone où sera extraite la lame de microscopie peut être choisie précisément : il est possible de faire des coupes transverses dans une empreinte de nanoindentation afin d'observer la déformation induite lors de l'indentation. Les étapes permettant la réalisation des lames de microscopie seront expliquées dans cette sous-section.

Tout d'abord, l'échantillon est positionné à une distance de travail d'environ 4 mm avec un tilt de 52°. Ensuite du platine électronique puis ionique avec un courant de 0,43 ou 0,23 nA est déposé, grâce à un injecteur à gaz, sur la surface à l'endroit où la lame sera extraite. Le platine permet de protéger la surface du faisceau ionique afin que le matériau ne réagisse pas au contact de ce dernier. L'étape suivante consiste à creuser les fosses, qui se trouvent des deux côtés de la lame, permettant l'extraction de la lame de microscopie. Les fosses sont réalisées avec un courant de 0,79 nA ou 0,43

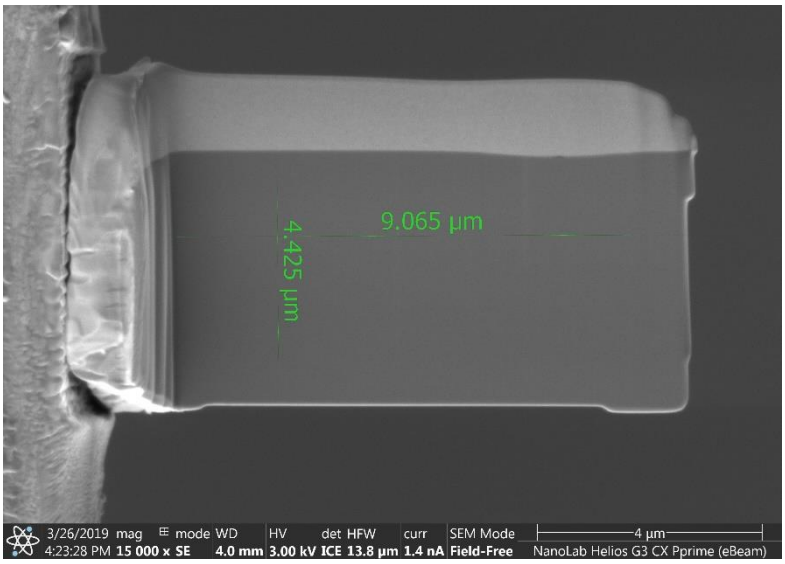


Figure 2-12 : Image MEB de la lame de microscopie collée sur une grille. Les tailles de la lame sont indiquées.

nA. Après avoir créé les fosses, il convient de nettoyer les parois proches du platine. Une fois cette étape réalisée, la lame de microscopie est découpée avec un courant de 0,43 nA, puis extraite et collée sur une grille de microscopie, voir Figure 2-12. La dernière étape consiste en l'amincissement de la lame de microscopie qui commence avec un courant de 0,7 9nA et une tension de 30 kV. Le courant utilisé ainsi que la tension diminuent au fur et à mesure en fonction de l'épaisseur de la lame. Généralement, le courant final est autour de la vingtaine de picoampères et la tension autour de la dizaine de kilovolts. Les lames de microscopie réalisées pour l'étude présentée dans ce manuscrit ont une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, afin de pouvoir étudier la déformation générée par indentation et en particulier les configurations de dislocations.

2.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microcopie à Force Atomique (AFM) est une technique permettant de caractériser la surface d'un échantillon en la balayant avec une pointe. Différents modes peuvent être utilisés en AFM, par exemple, le mode Tapping et le mode Peak Force Tapping, qui ont été utilisés pour réaliser les images présentées lors de cette thèse (voir Figure 2-13). La microscopie à force atomique permet de sonder

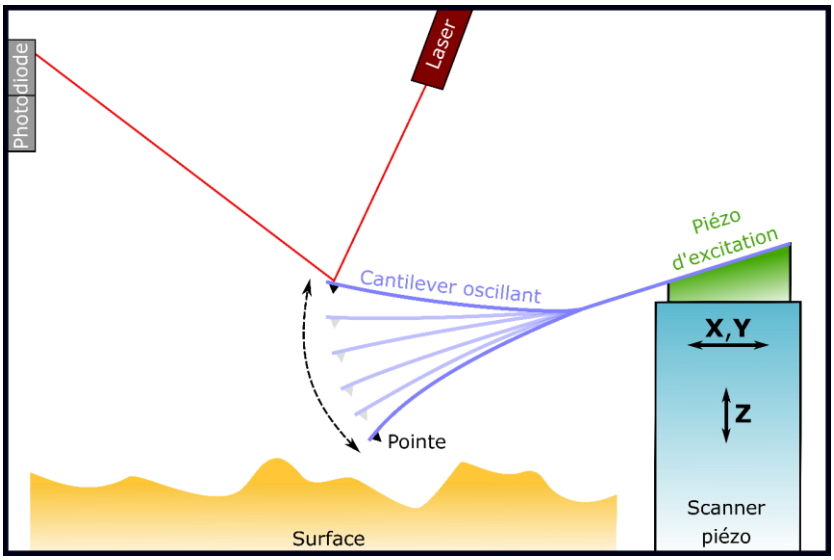


Figure 2-13 : Schéma du fonctionnement de l'AFM en mode Tapping.

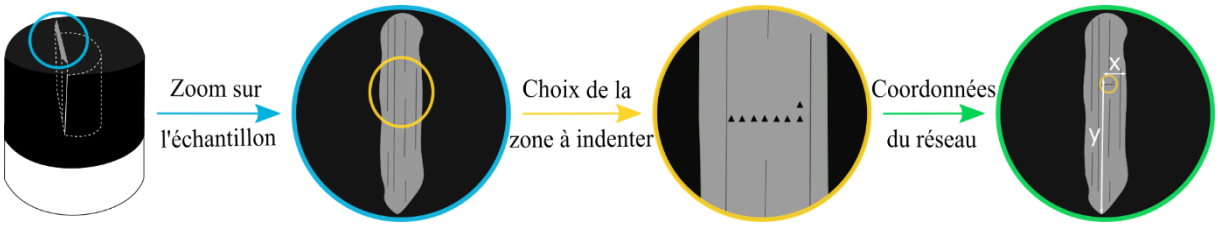


Figure 2-14 : Schéma de principe du repérage effectué afin de trouver en AFM le réseau d'empreintes obtenues après indentation. Les lignes noires verticales correspondent à l'émergence du plan de base et les triangles noirs aux empreintes Berkovich. Les coordonnées (x,y) du réseau sont aussi représentées en fonction de l'origine choisie.

les surfaces des échantillons de manière très précise. Avec les différents modes utilisés, les surfaces obtenues après indentation ont pu être analysées. La résolution spatiale de la technique étant assez grande pour pouvoir observer les lignes de glissement autour des empreintes d'indentation. En fonction de la hauteur des marches, obtenues après le passage de dislocations, il est possible de connaître le nombre de dislocations nécessaires à leurs formations. Les images obtenues par AFM ont ensuite été analysées avec le logiciel WSxM (Horcas et al., 2007).

Le premier microscope à force atomique utilisé est le Dimension 3100 « D3100 » de Bruker employé avec le mode Tapping. Afin de pouvoir trouver la zone d'étude, le microscope est couplé à un microscope optique. Cependant, du fait du manque de résolution de ce dernier (inférieure au microscope optique du nanoindenteur), les empreintes faites par indentation sphérique sont très difficiles à trouver, contrairement aux indentations réalisées avec une pointe Berkovich. Un système de repérage est donc nécessaire afin de trouver la zone d'étude, à savoir les empreintes sphériques. Un réseau d'empreintes Berkovich (comme montré en Figure 2-14, encadré jaune) a donc été effectué afin de servir de repère. Les empreintes effectuées avec une pointe sphérique se trouvent sous le réseau Berkovich. Les coordonnées de cette zone (x,y) ont été relevées avec le microscope optique du nanoindenteur U-NHT, en prenant comme origine une des extrémités de l'échantillon. La Figure 2-14 montre schématiquement les différentes étapes de ce repérage. Le contraste, constitué des lignes noires verticales, correspond à l'émergence du plan de base dans le monocristal. L'espacement entre deux de ces contrastes est de l'ordre de la centaine de micromètres, permettant d'obtenir de grandes plages de travail. La zone maximale de balayage de cet AFM est de 100x100 μm^2, permettant de caractériser parfaitement les surfaces obtenues après indentation sphérique.

Le deuxième AFM qui a été utilisé est un Dimension Icon XR, de Bruker, avec le mode Peak Force Tapping et Miro View. Miro View permet le couplage précis avec un microscope optique. La résolution de ce microscope permet de sélectionner une zone précisément tout en amenant la pointe dessus. Ce mode permet aussi de lancer des scans en série en déplaçant la pointe de l'AFM à l'intérieur d'une fenêtre de 100x100 μm^2.

2.5. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) est une technique permettant d'observer la microstructure de déformation dans le volume, et en particulier les configurations de dislocations, créées par indentation ou compression de micropiliers. Des lames de microscopie, faites au FIB, ont été réalisées dans des empreintes sphériques, afin de comprendre l'arrangement structurel des défauts, mais aussi pour l'observation et la caractérisation de dislocations. Pour ce faire, la méthode de faisceau faible ou weak beam, a été utilisée pour imager finement les configurations de dislocations. La méthode d'extinction permet la détermination de leur vecteur de Burgers. Le premier microscope utilisé est le 3010 de JEOL avec une source LaB_6. La tension d'accélération de ce microscope est de 300 kV. Les échantillons sont positionnés dans un porte-objet « double tilt » permettant un tilt en X d'environ ± 35° et en Y d'environ ± 30°. Le deuxième microscope électronique en transmission utilisé

est le 2200FS de JEOL, dont la source est un canon Shottky avec une tension d'accélération de 200 kV. Les lames sont aussi disposées dans un porte-objet « double tilt » ayant les mêmes tilts que le MET précédent. Le dernier microscope utilisé est le TALOS F200S G2 de ThermoFisher Scientific qui dispose également d'une source Schottky et d'une tension d'accélération de 200 kV. Comme pour les deux autres microscopes, les lames sont positionnées dans un porte-objet « double tilt », permettant avec les caractéristiques du microscope de tilter en X et Y à ±32°.

2.6. Étude des orientations et des désorientations cristallographiques

2.6.1. Cartographie Automatisée d'Orientation Cristallographique (ACOM-ASTAR)

Les cartographies d'orientation cristallographiques permettent d'étudier les orientations et les désorientations cristallographiques liées à la déformation d'un échantillon. Ces cartographies ont été rendues possibles, dans un premier temps, grâce à la technique de Diffraction des Électrons Rétrodiffusés (EBSD) réalisée dans un MEB. Les données EBSD présentées dans cette thèse ont été réalisées avec le logiciel de microanalyse EDAX TEAM Pegasus ainsi qu'avec une caméra rapide HIKARU Super (PV 5500/SU-H) dans le FIB Dual Beam Helios NanoLab G3 CX, présenté précédemment. La technique EBSD a ensuite été étendue au MET avec la Cartographie Automatisée d'Orientation Cristallographique (ACOM-ASTAR). Ces deux techniques ont permis de réaliser massivement ces cartographies et ainsi de remonter aux mécanismes de déformation des matériaux. Avant de détailler plus en détail le principe de la technique ACOM-ASTAR, il est important d'expliquer comment décrire une orientation. Cette thèse s'inspire largement de la thèse de Romain Quey (Quey, 2009) et de l'article de Valérie Randle *et al.* (Randle et al., 2001), auxquels le lecteur pourra se référer pour une description plus détaillée. Pour décrire une orientation, on définit deux systèmes de coordonnées orthonormés directs : (X_S, Y_S, Z_S) attaché à l'échantillon et (X_C, Y_C, Z_C) attaché au cristal. L'orientation du cristal est définie comme la position en rotation de son système de coordonnées par rapport à celui de l'échantillon (Quey, 2009). Il existe plusieurs descripteurs d'orientations. Nous décrirons dans la suite celui des angles d'Euler, basé sur trois rotations successives, puis celui basé sur une seule rotation autour d'un axe particulier, permettant d'introduire la notion de désorientation.

2.6.1.a) Angles d'Euler et représentation graphique d'orientations

Angles d'Euler :

Les angles d'Euler, en convention Bunge, notés $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ représentent les rotations permettant d'amener le système de coordonnées de l'échantillon (X_S, Y_S, Z_S) sur celui de la maille cristallographique de référence (X_C, Y_C, Z_C), comme monté en Figure 2-15. Les étapes réalisées pour passer de la maille désorientée à la maille de référence sont les suivantes :

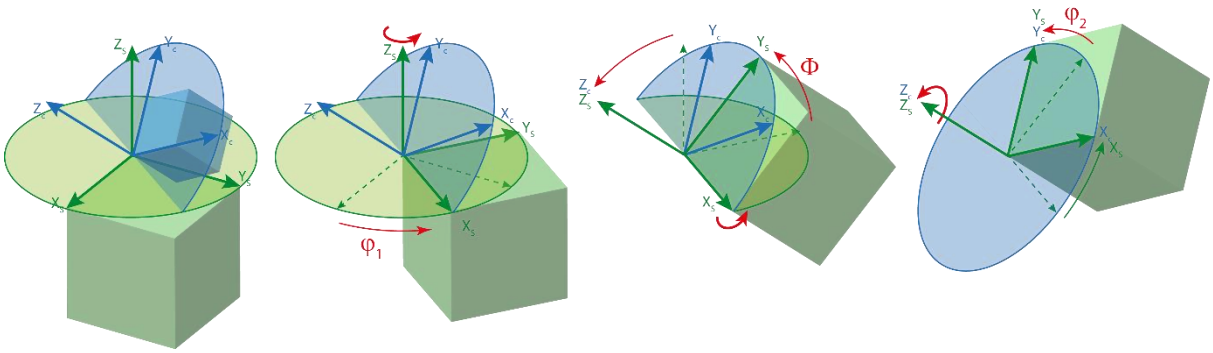


Figure 2-15 : Schéma permettant d'expliquer la définition des angles d'Euler dans la convention Bunge. La maille désorientée se trouve en verte et celle de référence en bleue.

- Rotation d'angle φ_1 (compris entre 0 et 2π) autour de Z_S qui amène l'axe X_S dans le plan $X_C - Y_C$ représenté en bleu sur la Figure 2-15.
- Rotation de ϕ (compris entre 0 et π) autour de X_S qui permet à l'axe Y_S de se retrouver dans le plan $X_C - Y_C$. De ce fait, Z_S se trouve en coïncidence avec Z_C.
- Rotation d'angle φ_2 (compris entre 0 et 2π) autour de Z_S qui amène X_S et Y_S en coïncidence avec X_C et Y_C.

Les angles d'Euler sont aujourd'hui un descripteur très communément utilisé par la communauté scientifique, à la fois pour le traitement numérique des données et pour leurs représentations. C'est en particulier les données brutes qui sont fournies lors de cartographies d'orientation par les techniques EBSD et ACOM-ASTAR.

Rotation autour d'un axe et angles de désorientation :

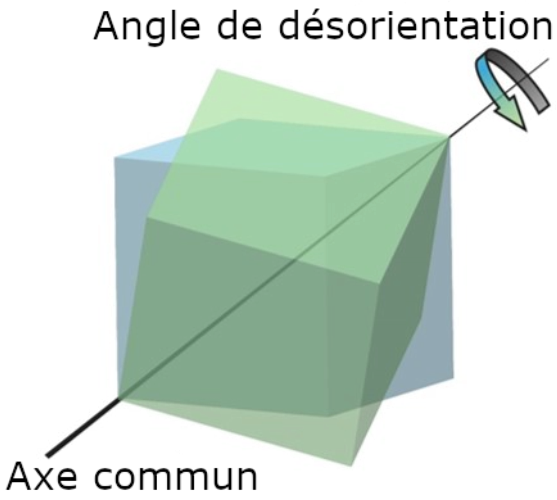


Figure 2-16 : Schéma de principe de l'angle de désorientation entre deux cristaux suivant un axe commun.

Une autre façon de décrire une orientation consiste à donner un axe et un angle de rotation permettant d'amener le système de coordonnées de référence de l'échantillon en coïncidence avec celui du cristal, voir Figure 2-16.

Cette description nous permettra également par la suite de définir *l'angle de désorientation* entre deux régions cristallographiques voisines, *i.e.* l'angle de rotation permettant de passer, par une rotation unique de l'orientation d'un cristal 1 à celle d'un cristal 2. Il est important de noter que du fait des symétries du cristal, il existe plusieurs solutions pour décrire une désorientation donnée (« misorientation » en anglais). Il y en a douze dans le cas d'une structure hexagonale. L'usage consiste à choisir systématiquement la solution proposant le plus petit angle (alors appelé « disorientation » en anglais).

Modes de représentation d'une orientation cristalline :

Figure de pôle :

La Figure 2-17 montre le schéma de principe pour la construction d'une figure de pôles. Une sphère de référence est attachée aux systèmes de coordonnées de référence de l'échantillon. Sur Figure 2-17, on considère un exemple d'un pôle (0001). Son point d'intersection avec la sphère de référence, dans

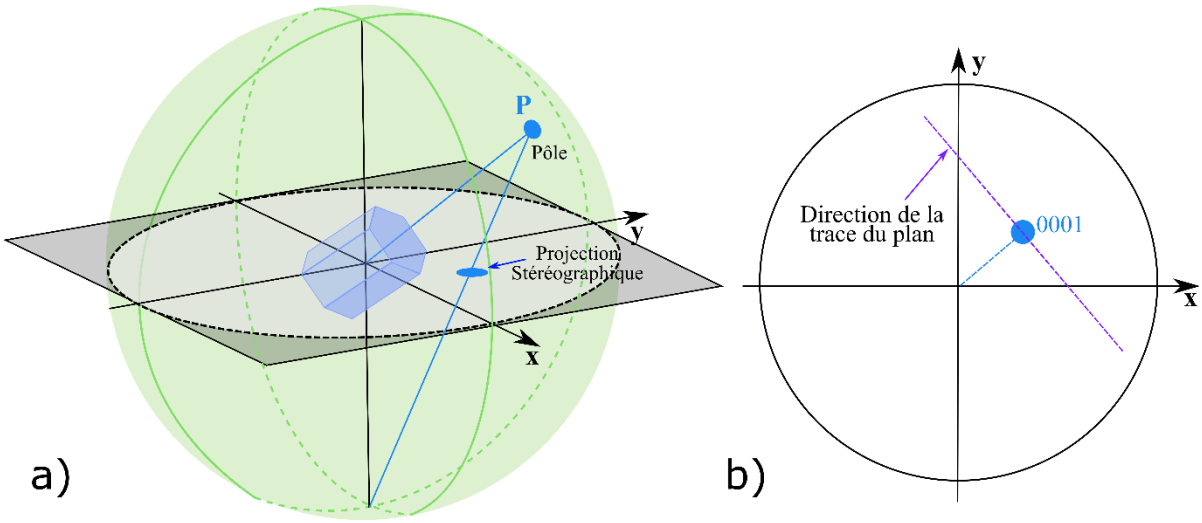


Figure 2-17 : a) Schéma de principe d'une figure de pôles par projection stéréographique. Une maille cristallographique est représentée ainsi que la projection stéréographique de son pôle (0001)*. b) Figure de pôle de la configuration en a). Le pôle* (0001) *y est représenté tout comme la direction de la trace du plan.*

l'hémisphère supérieur, est noté P. On effectue ensuite la *projection stéréographique* du point P dans le plan équatorial, de normale Z_S. On note que la normale à la direction OP sur la figure de pôles indique la direction de la trace du plan correspondant dans l'espace réelle, indiquée en pointillés violets sur la Figure 2-17b).

Figure de pôle inverse :

La figure de pôle inverse consiste, par opposition à la figure de pôles, à représenter certaines directions du système de coordonnées de référence (souvent ses axes principaux) dans le système de coordonnées du cristal.

2.6.1.b) Principe de la technique ACOM-ASTAR

La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) est une technique permettant la détermination, grâce à un microscope électronique à balayage, des orientations locales (définis par les angles d'Euler) d'un échantillon cristallin. En analysant les lignes de Kikuchi produites lors de la diffraction du faisceau d'électrons par la structure cristalline de l'échantillon, il est possible d'identifier en chaque point de la surface balayée les angles caractéristiques de l'orientation cristallographique locale, *i.e.* les angles d'Euler. Des cartographies d'orientation et de phases peuvent être réalisées avec des résolutions angulaire de 0,06° et spatiale de quelques dizaines de nanomètres, dépendant de la résolution du MEB utilisé (Dingley, 2004).

Le principe de la technique de cartographie automatisée d'orientation cristallographique (ACOM-ASTAR) développée par Edgard Rauch se rapproche de la technique EBSD. La Figure 2-18 montre le principe de fonctionnement de cette technique qui se réalise non pas dans un MEB, mais dans un MET (Rauch et al., 2008). Le principe de base de cette technique est d'analyser les figures de diffraction produites en transmission. Plusieurs clichés de diffraction sont obtenus en chaque point de la surface du fait de la précession du faisceau d'électrons, qui vient aussi balayer toute la surface de l'échantillon. Les clichés de diffraction collectés sont ensuite comparés à des clichés de diffractions simulés. Une indexation automatique des clichés de diffraction collectés est donc effectuée, permettant d'identifier l'orientation complète de l'échantillon par les angles d'Euler. Il est ensuite possible d'obtenir des figures de pôle inverse, des cartes d'orientation et de désorientation. La Figure 2-19 montre un exemple de correspondance entre les clichés simulés et obtenus expérimentalement sur un

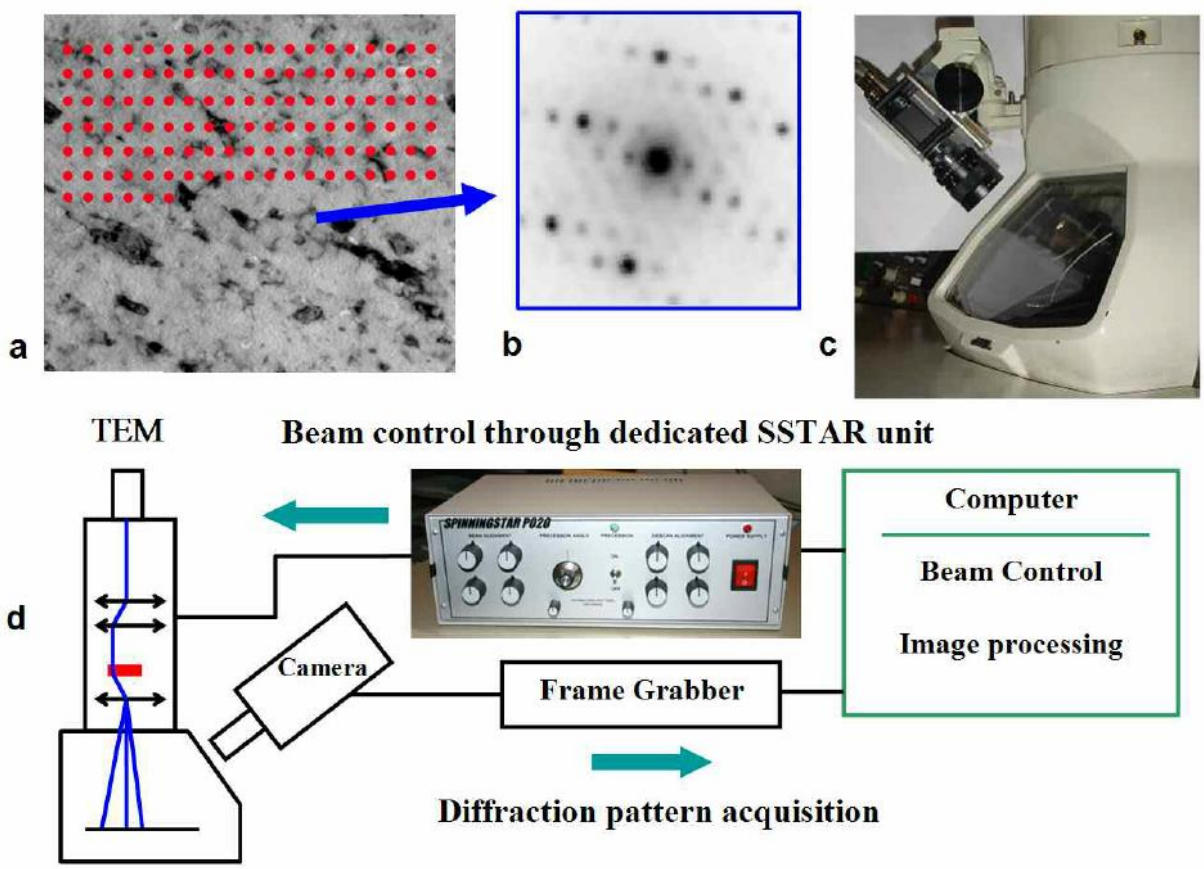


Figure 2-18 : Principe de fonctionnement de la technique de cartographie automatisée d'orientation cristallographie (ACOM-ASTAR). a) La zone d'intérêt est scannée (a), les clichés de diffraction sont collectés (b) grâce à une caméra CCD externe (c). Le mouvement du faisceau (d) est combiné à une précession à l'aide de l'unité montrée en (d) (Rauch et al., 2008).

échantillon de cuivre nanocristallin. Finalement, cette technique permet d'obtenir des informations similaires à celles produites par EBSD avec une résolution spatiale allant jusqu'au nanomètre, mais avec une résolution angulaire plus faible, de l'ordre de quelques dixièmes de degrés. Un autre avantage est le couplage entre les cartographiques d'orientation et l'imagerie en transmission.

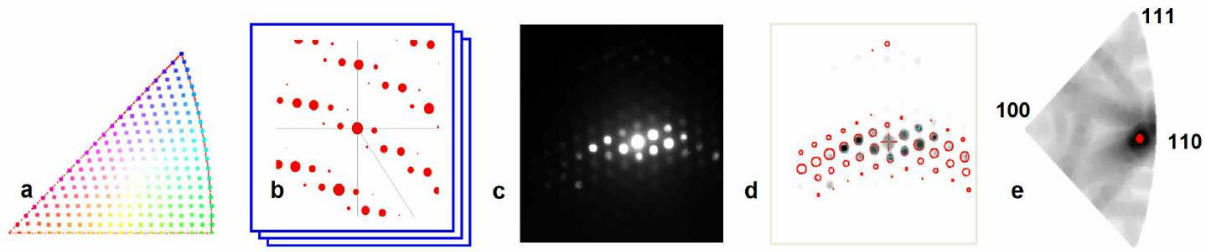


Figure 2-19 : Exemple de correspondance entre les clichés simulés (a-b) et le cliché de diffraction obtenu avec la caméra CCD (c) pour du cuivre nanocristallin. Le cliché obtenu est comparé à tous les modèles simulés (d). e) Carte de corrélation des indices qui montre la meilleure correspondance et donc l'orientation la plus probable (Rauch et al., 2008).

Caractérisation expérimentale des macles par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) à partir de cartographies d'orientation cristallographique.

Lors de cette thèse, nous avons été amenés à chercher et à caractériser le maclage de déformation à partir des données d'orientations cristallographiques, à savoir les données fournies par la technique ACOM-ASTAR. De la bibliographie portant sur la caractérisation du maclage à partir de ces données est ainsi apportée dans cette partie. L'EBSD et l'ACOM-ASTAR ont permis une nouvelle approche pour l'identification du maclage sur de grandes plages, avec une approche automatisée.

Afin de caractériser expérimentalement les macles de déformation, il est important de prendre en compte les relations de désorientation. En analysant la désorientation entre deux zones voisines, il est possible d'identifier de potentiels joints de macles. La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) permet d'obtenir des mesures sur l'orientation cristallographique d'un échantillon, à partir des angles d'Euler ($\varphi_1, \phi, \varphi_2$), et ainsi remonter aux désorientations présentes dans le cristal. Mason *et al.*, en 2002, proposent trois critères afin d'identifier un joint de macle (Mason et al., 2002; Wright and Larsen, 2002) :

- Les deux régions doivent avoir pour direction cristallographique commune la normale à K_1, le plan de maclage.
- La région maclée doit vérifier la relation de désorientation, définie par le système de maclage, avec le cristal parent.
- Le joint séparant le cristal parent et le cristal maclé doit coïncider avec la trace du plan de maclage.

La Figure 2-20 présente une mise en situation du premier et du dernier critères présentés précédemment. Ainsi, la direction cristallographique commune, entre les régions, est mise en évidence par la superposition d'un pôle sur la figure de pôles des deux cristaux. Une fois identifié le pôle commun, la trace de la normale au plan associé est identifiée sur la figure de pôles (représentée par les flèches noires (Wright and Larsen, 2002) et comparée à la direction du joint étudiée (trait blanc sur l'image).

Comme évoqué précédemment, du fait des symétries du cristal, la rotation permettant de passer d'un cristal 1 à un cristal 2 n'est pas définie de façon unique. L'angle de désorientation, qui nous est ainsi fourni par l'indexation automatique, correspond au plus petit par rapport à toutes les configurations possibles (douze pour un matériau de structure hexagonale). C'est pour cette raison que l'on se réfère toujours au plus petit angle de désorientation lors de l'identification du maclage. Certains logiciels d'analyse (par exemple, PYCOTEM qui est abordé dans la suite du chapitre) donnent tous les angles de désorientation possible entre deux cristaux désorientés. Cependant, dans le cas du maclage il est important de se souvenir que des macles d'une même famille peuvent être dans des orientations différentes, appelées variants de macle, mais qu'elles possèdent le même angle de désorientation avec

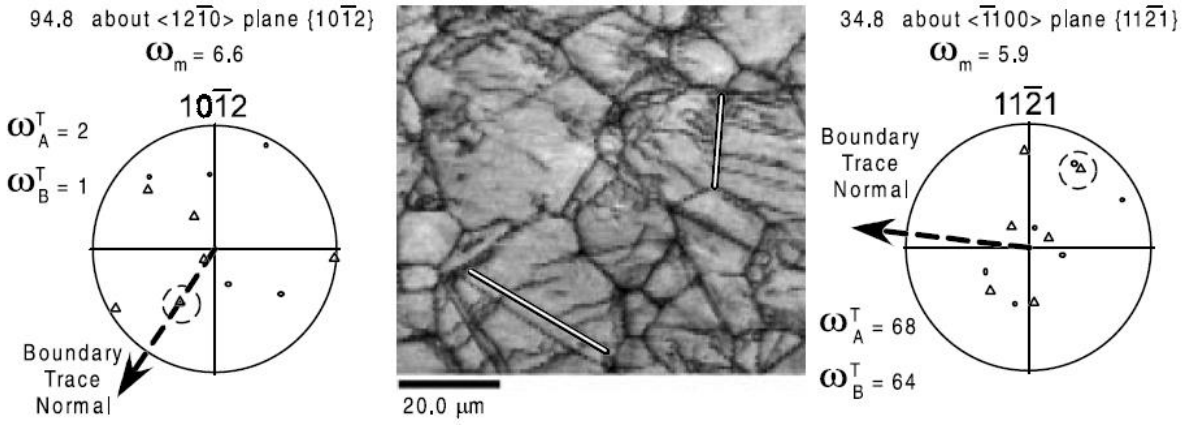


Figure 2-20 : Exemple de deux joints de macles dans le zircon, avec les projections stéréographiques du cristal maclé et du cristal parent pour les deux cas. Les flèches correspondent à la normale à la trace du joint de macle. Les cercles noirs montrent le pôle commun aux régions du cristal maclé et parent. Le joint de macle à gauche satisfait bien le critère de l'alignement de la trace alors que l'exemple à droite non. D'après (Wright and Larsen, 2002).

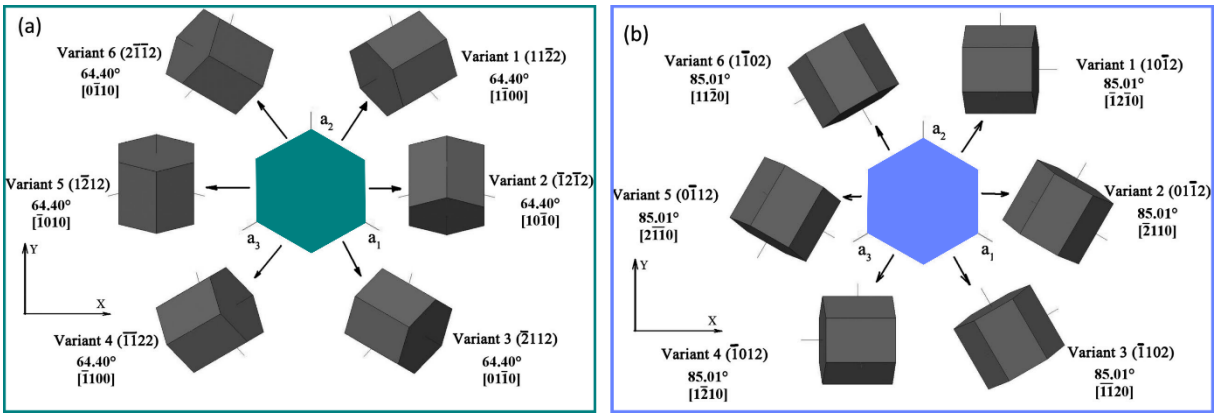


Figure 2-21 : Schéma explicatif des différents variants du titane pour des macles de familles : a) $\{11\bar{2}2\}$ et b) $\{10\bar{1}2\}$. D'après (Bao et al., 2011).

le cristal parent (Nave and Barnett, 2004; Bozzolo et al., 2010; Bao et al., 2011). Figure 2-21 explique bien ce phénomène pour le titane, donné à titre d'exemple, avec les variants des familles de macles $\{11\bar{2}2\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ (Bao et al., 2011). Chaque variant de macle possède bien le même angle de désorientation avec le cristal maclé : 64,40° pour les macles de famille $\{11\bar{2}2\}$ et 85,01° pour les macles de famille $\{10\bar{1}2\}$. Toutefois, il est clairement visible que les variants ne se trouvent pas dans la même orientation les uns par rapport aux autres. Si seul un cristal se trouve en relation de maclage avec le cristal parent alors il n'est pas nécessaire de se préoccuper des différentes possibilités de l'angle de désorientation. Cependant si deux variants d'une même famille de macle surviennent lors de la déformation et connaître les angles de désorientation entre les variants de macle d'une même famille est alors nécessaire. Il est possible de lister ces angles entre chaque variant et pour chaque famille de macles (avec le module Misorientation du logiciel PYCOTEM, par exemple). Le Tableau 2-2 donne, à titre d'exemple, la liste des angles de désorientation pour le titane entre les variants des deux familles de macles montrées en Figure 2-21 (Bao et al., 2011). De tels tableaux peuvent également être établis entre deux familles de macles différentes afin de connaître les relations d'orientation entre elles.

Angle de désorientation (°)						
$\{\mathbf{11\bar{2}2}\}$	$\{11\bar{2}2\}$	$\{\bar{1}2\bar{1}2\}$	$\{\bar{2}112\}$	$\{\bar{1}\bar{1}22\}$	$\{1\bar{2}12\}$	$\{2\bar{1}\bar{1}2\}$
$\{11\bar{2}2\}$	0	60	77,29	51,20	77,29	60
$\{\bar{1}2\bar{1}2\}$		0	60	77,29	51,20	77,29
$\{\bar{2}112\}$			0	60	77,29	51,20
$\{\bar{1}\bar{1}22\}$				0	60	77,29
$\{1\bar{2}12\}$					0	60
$\{2\bar{1}\bar{1}2\}$						0
$\{\mathbf{10\bar{1}2}\}$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{01\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}102\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\{0\bar{1}12\}$	$\{1\bar{1}02\}$
$\{10\bar{1}2\}$	0	60	60,75	9,98	60,75	60
$\{01\bar{1}2\}$		0	60	60,75	9,98	60,75
$\{\bar{1}102\}$			0	60	60,75	9,98
$\{\bar{1}012\}$				0	60	60,75
$\{0\bar{1}12\}$					0	60
$\{1\bar{1}02\}$						0

Tableau 2-2 : Angle de désorientation du titane pour chaque pair de variant pour les familles de macles $\{11\bar{2}2\}$ et $\{10\bar{1}2\}$. D'après (Bao et al., 2011).

2.7. Logiciels d'analyse

Différents logiciels d'analyse ont été utilisés afin de traiter les données d'orientation cristallographique obtenues avec la technique ACOM-ASTAR. Dans cette partie les trois logiciels qui ont permis cette analyse seront présentés.

2.7.1.a) ATEX

ATEX-Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction est un logiciel complet permettant de travailler sur des données d'orientations cristallographiques (angles d'Euler fournis par EBSD ou ACOM-ASTAR) et sur des données de diffractions des rayons X, réalisé par Benoit Beausir et Jean-Jacques Fundenberger de l'Université de Lorraine (Beausir and Fundenberger, 2017). Dans la thèse présentée ici, le logiciel a été utilisé pour faire des cartographies de désorientation du Ti_2AlN et du Cr_2AlC déformés par indentation en se servant des angles d'Euler. Même s'il est possible de faire beaucoup de choses avec ce logiciel, il ne prend en compte que la structure cristallographique cubique. Comme les phases MAX sont des matériaux hexagonaux, ATEX n'a pas pu être utilisé pour réaliser des cartographies d'orientation qui dépendent de la maille cristallographique contrairement aux cartographies de désorientation. Il a aussi servi à faire des graphiques d'angles de désorientation Point à Point et Point Par Rapport à l'Origine pour montrer la désorientation induite par des murs de dislocations, mais aussi induite par des macles.

2.7.1.b) MATLAB-MTEX

MATLAB est un langage de programmation développé par la société The MathWorks permettant d'analyser des données, de visualiser des graphiques, de manier des matrices, de fabriquer des algorithmes et même de créer des applications. La « toolbox » gratuite qui a été utilisée pour traiter les données obtenues avec les techniques ACOM-ASTAR et EBSD est MTEX. Elle permet l'analyse et la modélisation de textures cristallographiques en utilisant des données EBSD ou des données de figures de pôles. MTEX est disponible en open source et est issue du travail de plusieurs scientifiques de science des matériaux, de géologie et de mathématique. Ce logiciel a permis de travailler sur les données ACOM-ASTAR et EBSD en faisant par exemple : des cartographies d'orientation sur toutes les données ; ou en sélectionnant une zone ou un grain en particulier ; des cartographies de désorientation par rapport à une référence définie ; des calculs d'angles de désorientation entre deux grains distincts ; mais aussi des tracés de figures de pôles de familles définies pour des grains donnés. Les applications sont très vastes pour travailler sur les données d'orientation. Le script qui a été utilisé est donné en Annexe B tel quel, afin de pouvoir reproduire les analyses effectuées.

2.7.1.c) PYCOTEM

Le logiciel PYCOTEM a été programmé par Frédéric Mompiou et consiste en un package utilisant python pour travailler sur les données d'orientations du cristal obtenues par microscopie électronique en transmission (Mompiou and Xie, 2021). Le logiciel possède six modules :

- StereoProj : réalisation et modification de projections stéréographiques pour des structures cristallographiques rentrées par l'utilisateur.
- Misorientation : détermination des relations d'orientation et de désorientation (angles et axes) entre deux cristaux définis par l'utilisateur.
- Diffraction : utilisation des clichés de diffraction pour obtenir les orientations.
- Kikuchi : détermination des orientations en se servant des lignes de kikuchi.

- Interface : caractérisation des normales et des directions d'interface à partir des images.
- Crystal : obtention de la projection du cristal dans un plan et représentation de motifs dichromatiques.

Sur ces six modules, seuls les deux premiers ont été utilisés pour réaliser l'étude sur les données d'orientation obtenues par ACOM-ASTAR sur Ti_2AlN et sur Cr_2AlC. StereoProj a permis de caractériser et de trouver précisément les familles et les relations de maclage présentes dans les deux échantillons après indentation. Le module Misorientation, quant à lui, a servi à rapporter les relations de désorientation entre les variants des familles de macle $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}4\}$ mais aussi entre les deux familles.

Chapitre 3

Maclage de déformation dans la phase MAX Ti_2AlN

3.1. Contexte de l'étude

3.1.1. Introduction

L'étude présentée dans ce chapitre se concentre sur l'analyse des mécanismes de déformation induits lors d'essais de nanoindentation sur la phase MAX Ti_2AlN polycristalline, et plus particulièrement sur la recherche et l'identification de maclage. Il s'agit, en effet, d'un mode de déformation fréquemment observé dans les matériaux hexagonaux lorsque le glissement basal ne suffit plus pour accommoder la déformation macroscopique. Comme évoqué dans le Chapitre 1, le maclage de déformation dans les phases MAX n'a jamais été rapporté dans la littérature. Pourtant, les phases MAX ne possèdent pas un nombre de mode indépendant suffisant pour accommoder toute la déformation qu'ils peuvent subir même en ayant recours aux kink bands et aux fissures. Les études menées jusqu'à présent se sont surtout focalisées sur le mécanisme de kink band. De plus, dans de très nombreux matériaux hexagonaux, maclage de déformation et kink band ont été observées de façon concomitante. Nous avons donc choisi ici d'explorer la piste du maclage de déformation dans les phases MAX en nous appuyant sur les méthodes expérimentales les plus adaptées. Des essais micromécaniques ont donc été réalisés pour se limiter à des volumes suffisamment faibles, en se restreignant à un seul grain pour rester dans les conditions du monocristal. De surcroît, l'étude des désorientations cristallographiques locales induites par les essais de déformation est ici rapportée.

3.1.2. Contexte et démarche

Les phases MAX sont étudiées depuis une quinzaine d'années au laboratoire Pprime dans le département Physique et Mécanique des Matériaux, entraînant ainsi une expertise non négligeable de ces matériaux au sein du laboratoire. De ce fait, j'ai commencé l'étude présentée dans ce chapitre lors de mon stage de Master 2 et je l'ai poursuivie tout au long de ma thèse. Mon travail sur cette étude démarre sur l'analyse de résultats d'expériences déjà réalisées, avant mon arrivée au laboratoire, lors de la thèse de Wilgens SYLVAIN. Ces expériences ont été menées dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Sandra KORTE à Aachen.

Des essais de nanoindentation ont ainsi été réalisés sur un échantillon de Ti_2AlN polycristallin, lors de la thèse de Wilgens Sylvain (Sylvain, 2016). Ces essais ont été menés à haute température, car l'un des objectifs initiaux était d'étudier les mécanismes de déformation liés à la transition fragile-ductile observée autour de 900°C dans la phase MAX Ti_2AlN. Le nanoindenteur utilisé est le NanoTest Plastform 3 de Micro Materials, présenté en Chapitre 2, équipé d'une pointe Berkovich en saphir. Les essais ont été réalisés à une température de 800°C (par chauffage de l'échantillon) et sous un vide de $8{,}6\ 10^{-6}$ mbar. La force de chargement utilisée pour ces empreintes est de 100 mN. Il est à noter que pour les empreintes étudiées dans ce chapitre, seul l'échantillon est chauffé. Lorsque la pointe de

l'indenteur entre en contact avec l'échantillon, un flux de chaleur s'écoule le long de la pointe conduisant à un gradient de température dans la zone indentée. La température de la zone indentée, bien que difficile à estimer, était inférieure à 800°C. L'étude réalisée couple l'analyse en surface et en volume. La surface indentée a donc été observée par AFM, puis le volume de déformation sous l'empreinte a été caractérisé en MET. La collecte des données cristallographiques par la méthode ACOM-ASTAR a été réalisée au laboratoire SIMAP à Grenoble. Mon travail sur cet échantillon a consisté à reprendre l'analyse des images MET qui avaient été réalisées et surtout à exploiter les données ACOM-ASTAR obtenues juste avant le début de ma thèse.

3.2. Étude de la surface et du volume

La Figure 3-1a) est une image de microscopie optique de Ti_2AlN polycristallin, montrant différents grains. On peut constater que les grains ont une forme de plaquette, caractéristique des phases MAX polycristallines et ont des tailles de plusieurs micromètres. L'empreinte de nanoindentation (dans l'encadré vert), que nous avons analysée est obtenue pour une charge de 100 mN, est localisée au voisinage d'un joint de grain. La Figure 3-1b) est une image AFM, *i.e.* une image de topographie en représentation 3D vue de dessus, de l'empreinte de 300 nm de profondeur. Celle-ci met en évidence la forme émoussée de l'indenteur Berkovich utilisé. On identifie sur cette image AFM le joint de grain observé en microscopie optique, ainsi que des lignes de glissement. Ces lignes de glissement sont liées à l'émergence et à la propagation de dislocations. Elles sont parallèles au plus long côté de la plaquette, qui correspond classiquement, dans les phases MAX à la trace du plan de base. Il est donc très probable que les lignes de glissement soient liées à du glissement basal. On observe également quelques fissures au voisinage de l'empreinte, caractéristiques d'une forte déformation. Afin d'analyser plus en détail les mécanismes de déformation survenus lors de l'indentation, une lame de microscopie a été extraite en coupe transverse (rectangle vert sur la Figure 3-1b)). Cette lame est orientée perpendiculairement aux lignes de glissement et passe par le milieu de l'empreinte.

La Figure 3-2 est une combinaison entre une image AFM de la surface d'indentation et une image MET réalisée en champ clair à très faible grandissement ($\times\ 1500$). Cette image MET est obtenue sans inclinaison de la lame dans le microscope, afin d'obtenir une vue plane permettant la correspondance entre défauts de surface sur l'image AFM et défauts de volume sur l'image MET. Sur cette combinaison,

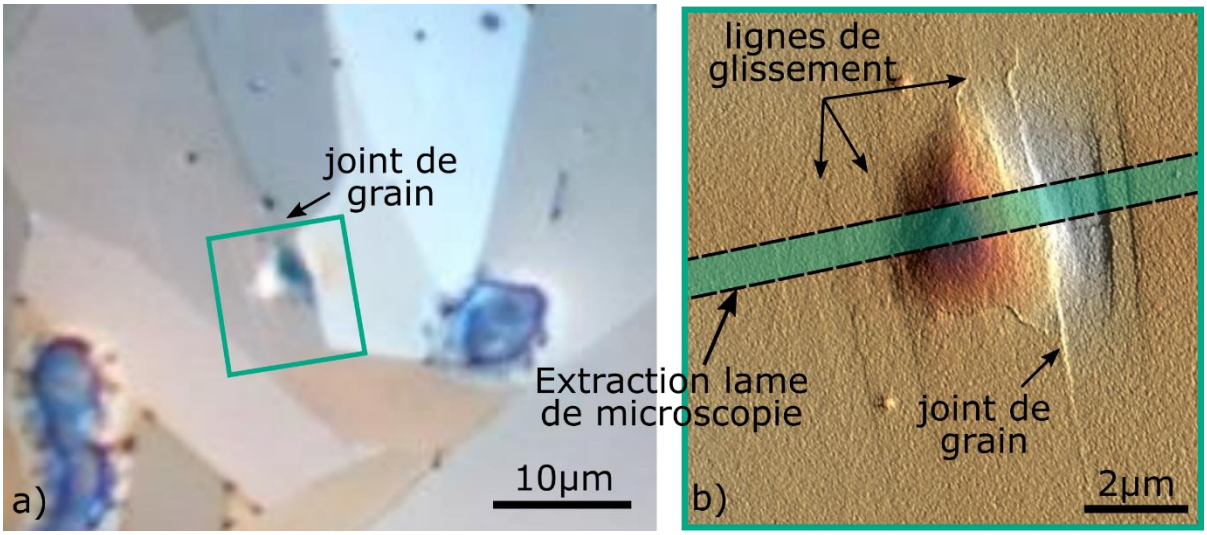


Figure 3-1 : a) Image optique de la zone indentée du Ti_2AlN polycristallin. La flèche noire pointe vers un joint de grain proche de l'empreinte. b) Image AFM de l'empreinte d'indentation, dont la position est indiquée par le carré vert en a). La coupe transverse qui a été effectuée pour réaliser la lame de microscopie est indiquée par le rectangle vert. Le joint de grain mis en avant en a) est indiqué par la flèche noire. Des lignes de glissement présentes en surface sont aussi reportées.

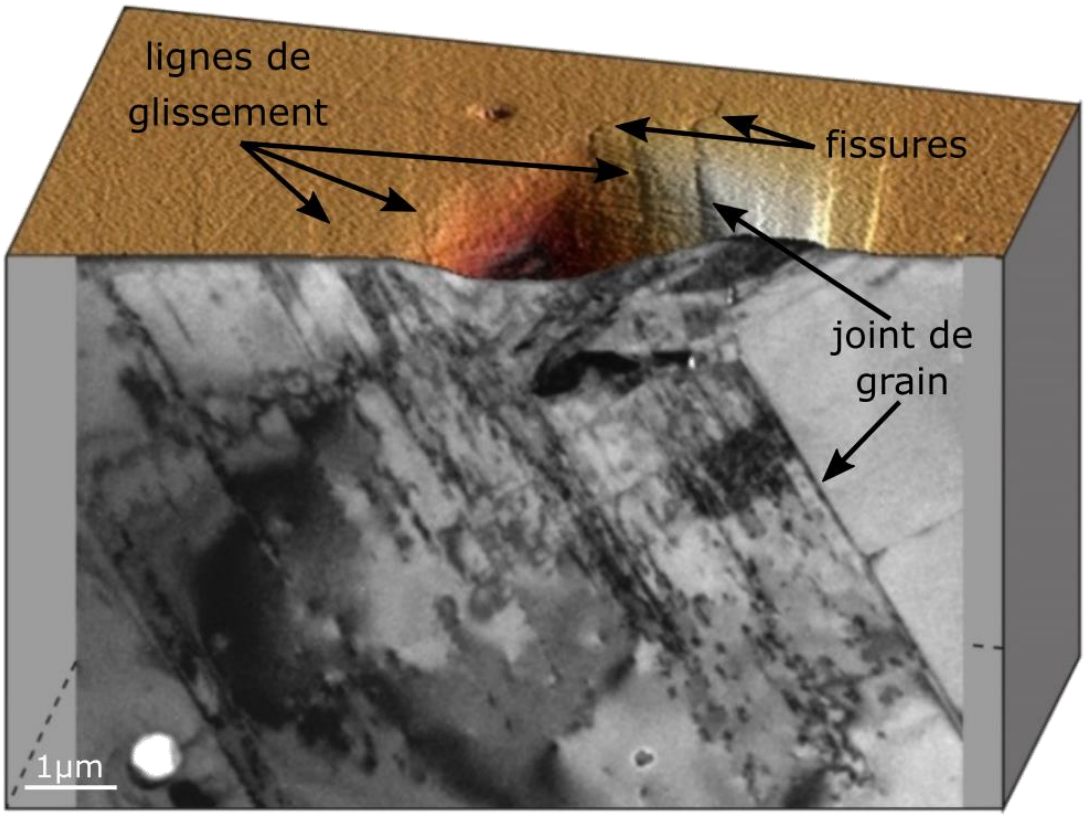


Figure 3-2 : Combinaison entre l'image AFM de l'empreinte d'indentation et une image MET à faible grandissement de la coupe transverse faite dans l'empreinte. Les flèches noires indiquent différents défauts observables.

le joint de grain est aussi identifiable entre la surface et le volume. De même, on observe que les traces de glissement, observées en surface, concordent avec les contrastes de défauts présents dans la lame de microscopie. Ces deux observations permettent d'établir le bon positionnement de l'image MET par rapport à l'empreinte d'indentation. Cette image MET, à faible grandissement, permettra par la suite de faire le lien entre chacune des différentes images MET obtenues à plus fort grandissement et sous différentes conditions d'orientation.

3.3. Analyse fine des dislocations

La Figure 3-3 présente des micrographies MET de la zone indentée. La Figure 3-3b) est le cliché de diffraction de la zone sélectionnée en vert sur la Figure 3-3a), dont l'axe de zone est $[\bar{2}110]$. Sur la Figure 3-3a) est reportée la trace du plan de base. La Figure 3-3c) est une image MET réalisée en champ clair, montrant l'ensemble du grain 1, où l'on distingue juste sous l'empreinte de nombreuses zones en forme de fuseau et de tailles submicrométriques. Ces dernières sont marquées par de fortes variations de contraste, signe de désorientations cristallographiques importantes. On identifie également des empilements de dislocations dans le plan de base, ainsi que des murs de dislocations perpendiculaires au plan de base, situés à quelques microns sous l'empreinte, et venant s'appuyer sur le joint de grain. La Figure 3-3d) et la Figure 3-3e) sont des zooms de la Figure 3-3c). Sur la Figure 3-3d), la trace du plan de base est indiquée par le trait blanc en pointillé. Des dislocations sont parfaitement identifiables et elles se succèdent dans un même plan de base pour former des empilements. Ce résultat a été observé maintes fois dans la littérature et n'a rien de surprenant dans les phases MAX (Barsoum and El-Raghy, 1999, 2001; Barsoum et al., 1999; Barsoum and Radovic, 2004, 2011; Bei et al., 2013; Zhang et al., 2020).

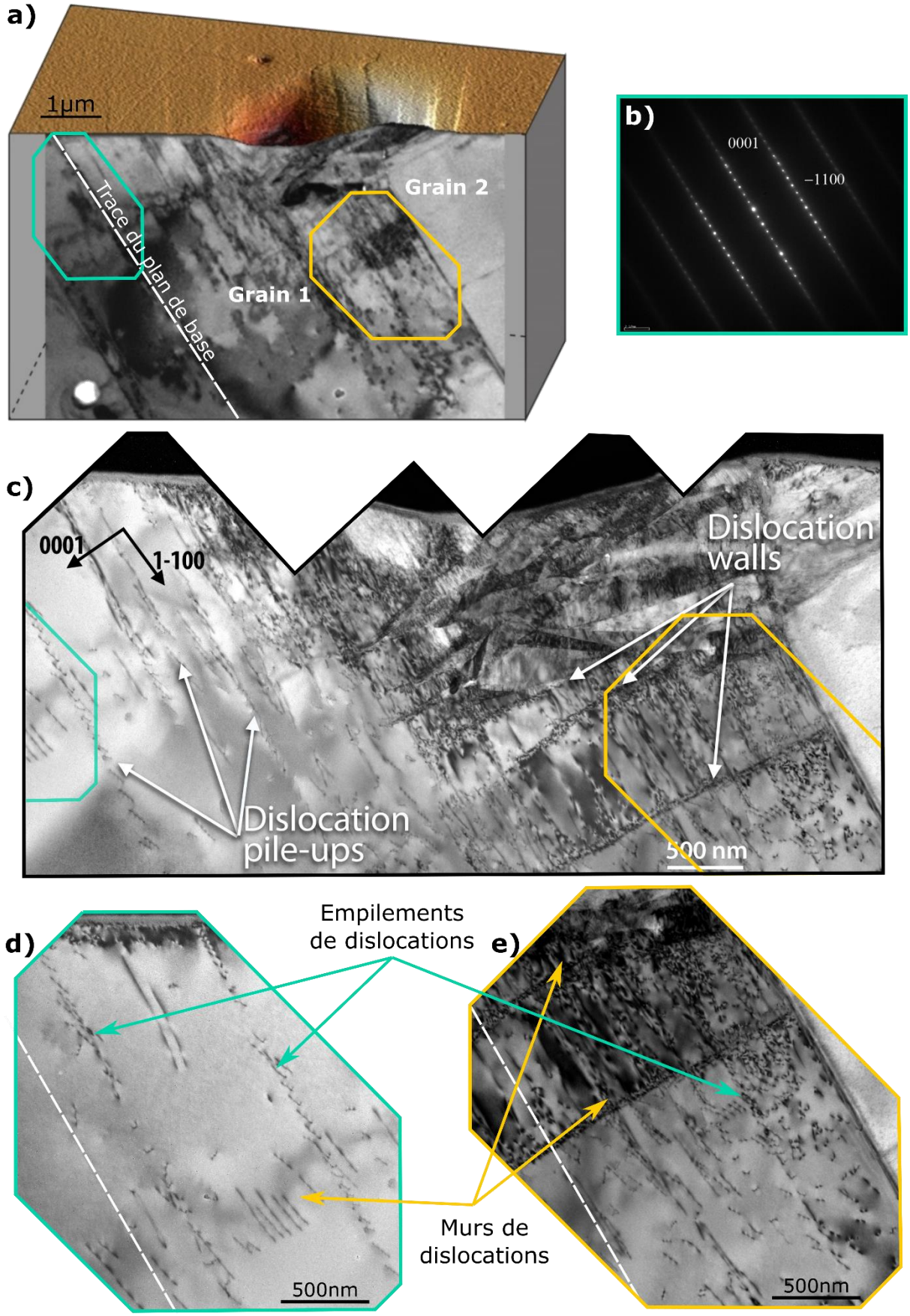


Figure 3-3 : a) Combinaison des images AFM et MET de l'empreinte d'indentation. b) Cliché de diffraction de la zone peu déformée indiqué par la figure verte en a). c) Image de microscopie électronique en transmission en champ clair de la lame. Des empilements et des murs de dislocations sont montrés. d)-e) Images MET en champ clair des zones verte et jaune (respectivement) indiquées en a) et c). Des empilements et des murs de dislocations sont aussi indiqués. La trace du plan de base dans la lame de microscopie est indiquée par les traits blancs en pointillés.

Sur la zone sélectionnée en jaune en Figure 3-3a) et en Figure 3-3c), des murs de dislocations sont également visibles. Ces derniers sont montrés plus distinctement en Figure 3-3e). Tout comme les empilements, les murs de dislocations sont constitués de dislocations glissant dans le plan de base. C'est une configuration classique dans les phases MAX (Barsoum and El-Raghy, 1999, 2001; Barsoum et al., 1999; Molina-Aldareguia, 2003; Barsoum and Radovic, 2004, 2011; Bei et al., 2013; Jones et al., 2014; Zhang et al., 2020). Ainsi, à une distance d'environ 1 µm de la surface indentée, on observe les deux configurations classiques de dislocations dans les phases MAX : les empilements et les murs de dislocations qui correspondent à deux organisations différentes de dislocations glissant dans le plan de base.

3.4. Mise en évidence de domaines de forte désorientation (DFD)

La Figure 3-4b) et la Figure 3-4c) sont des images MET réalisées en champ clair, obtenues respectivement avec le faisceau d'électrons parallèle aux axes $[11\bar{2}0]$ et $[1\bar{1}00]$, correspondant à la zone sélectionnée en bleu en Figure 3-4a). Les domaines en forme de fuseau, évoqués précédemment, sont de nouveaux bien visibles. Le cliché de diffraction, présenté en Figure 3-4d) confirme la très forte désorientation entre ces différents domaines. Dans la suite du manuscrit, nous désignerons ces domaines fortement désorientés par l'acronyme DFD. Sur la Figure 3-4d), on constate que de nombreux DFD sont orientés selon un axe de zone proche de $[11\bar{2}0]$. Mais la direction cristallographique $[0001]$ est différente pour chacun des domaines.

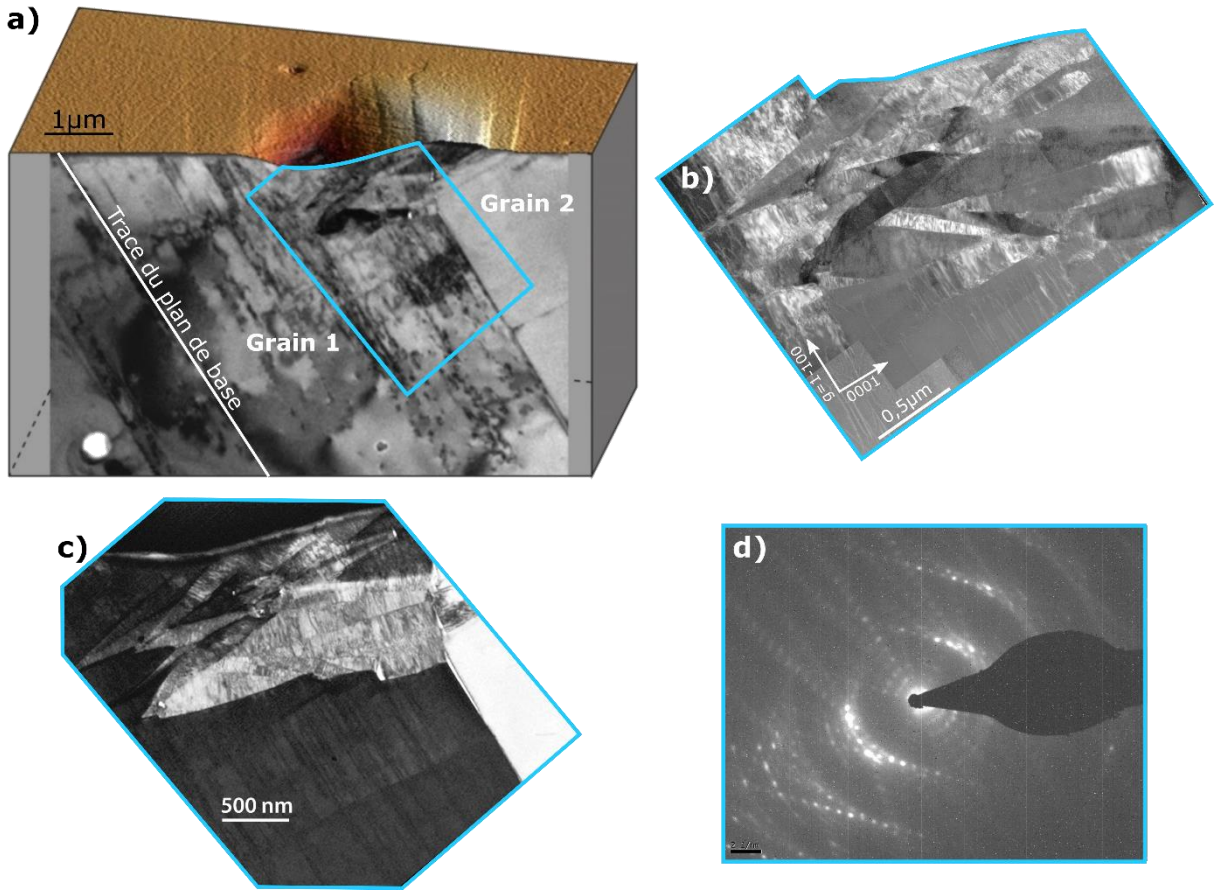


Figure 3-4 : a) Combinaison des images AFM et MET de l'empreinte d'indentation. La trace du plan de base sur la lame de microscopie est indiquée. b) et c) Images de microscopie électronique en transmission en champ clair de la zone indiquée par le rectangle bleu en a), i.e. des domaines de fortes désorientations situés juste sous l'empreinte. d) Cliché de diffraction de la zone sous l'empreinte. Les orientations sont très désorientées.

Une telle désorientation ainsi que la taille des DFD rendent difficiles la caractérisation individuelle par MET. En effet, ils ne font que quelques centaines de nanomètres de largeur et le plus petit des diaphragmes de sélection d'air du microscope a une taille de 150 nm. Effectuer une analyse plus fine des dislocations en microscopie électronique en transmission n'est donc pas réalisable. C'est pour cette raison qu'une analyse des désorientations locales a été réalisée sur cette lame en utilisant la technique ACOM-ASTAR présentée dans le Chapitre 2.

3.5. Cartographies d'orientation et projection stéréographique

La Figure 3-5a) montre le schéma combinant l'image AFM de surface et l'image MET de volume, comme présenté précédemment en Figure 3-1 ainsi qu'une cartographie d'orientation ACOM-ASTAR des directions cristallographiques (indexée suivant le triangle standard mis en insert) le long de la direction d'indentation, représentée par la flèche noire. La Figure 3-5b) est une cartographie d'orientation des directions cristallographiques le long de la direction correspondant à la normale à la trace du plan de base pour le grain non déformé (représentée par la flèche noire). Ces deux cartographies d'orientation illustrent les désorientations relatives des DFD discutées précédemment.

La Figure 3-5c) est une cartographie d'orientation cristallographique projetée selon la normale à lame. Cette dernière cartographie est beaucoup moins contrastée que les précédentes, ceci montre que les

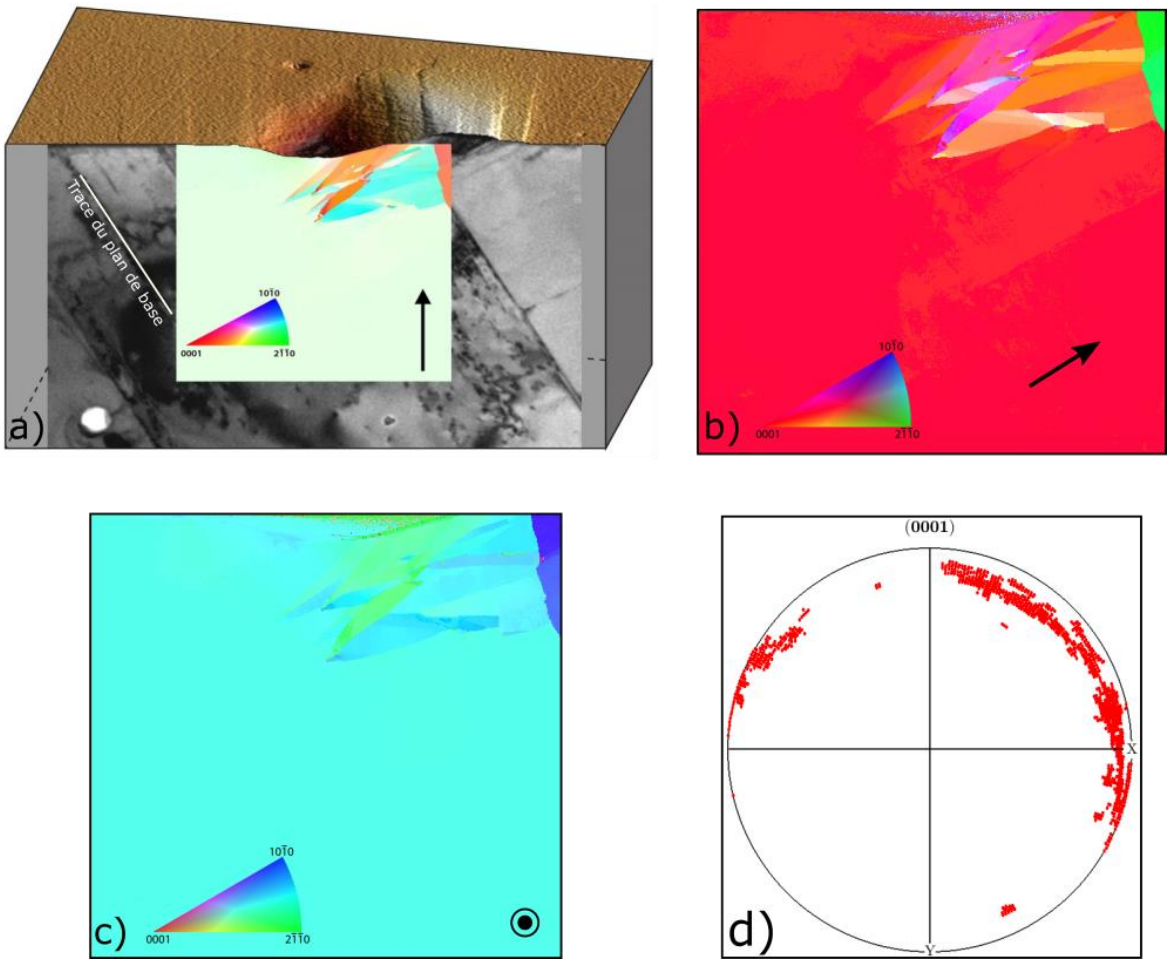


Figure 3-5 : a) Combinaison entre les images de surface (AFM) et de volume (MET et cartographie d'orientation). La cartographie d'orientation cristallographique est projetée suivant la direction d'indentation, représentée par la flèche noire. Le triangle standard d'indexation EBSD est donné en insert. La trace du plan de base est donnée par le trait blanc. b) Cartographie d'orientation projetée suivant la normale au plan de base, montrée par la flèche noire. c) Cartographie d'orientation projetée suivant la direction z. d) Figure de pôles (0001).

DFD, bien que fortement désorientés les uns par rapport aux autres, présentent des normales similaires. Les désorientations relatives sont donc essentiellement liées à des rotations autour de la normale à la lame. Cette analyse est encore plus lisible sur la Figure 3-5d), qui présente la figure de pôle (0001) de la lame. Ainsi le centre de la projection correspond à la direction perpendiculaire à la lame, les points rouges correspondent à la position de la direction (0001) pour chaque pixel de la zone analysée sous ACOM-ASTAR. On retrouve ces points largement répartis à proximité du grand cercle extérieur, ce qui montrent que pour chaque DFD, bien que les désorientations relatives soient importantes, le plan de base (0001) est toujours proche d'une orientation perpendiculaire à la lame. Ce résultat est cohérent avec le cliché de diffraction présenté en Figure 3-4d). Les DFD résultent donc essentiellement de rotations locales autour de la normale à la lame. Ce résultat n'est pas surprenant du fait de la géométrie de la lame, *i.e.* prélevée au centre de l'empreinte et coupée perpendiculairement au plan de base (debout dans la lame).

3.6. Étude des désorientations locales

3.6.1. Analyse des dislocations dans la zone faiblement déformée sous les DFD

La Figure 3-6a) est une cartographie des angles de désorientation par rapport à une référence prise loin de l'empreinte, *i.e.* dans l'orientation initiale du grain. Ainsi, pour chaque pixel, la couleur représente l'angle de désorientation cristallographique du point considéré par rapport à une même référence associée à l'orientation initiale du grain avant indentation. Dans un premier temps, nous avons choisi une échelle de couleur correspondant à la gamme 0°-3° afin d'observer les faibles désorientations. Dans ce cas, les plus fortes désorientations au niveau des DFD sont saturées. En prenant cette échelle de désorientations, il est possible d'étudier la zone (sélectionnée par les rectangles blancs en Figure 3-6a)) où ont été observés des murs de dislocations par MET (Figure 3-3e)). À cette distance de l'empreinte, qui équivaut à cinq fois la profondeur résiduelle de l'empreinte, les faibles désorientations sont mises en évidence. On observe ainsi des joints de faible désorientation (environ 1°), perpendiculaires à la trace du plan de base, correspondant aux murs de dislocations. La Figure 3-6b) présente les trois profils des angles de désorientation, mesurés le long d'une ligne perpendiculaire aux murs de dislocations (traits colorés sur la Figure 3-6a)). Ces profils traduisent l'évolution de l'angle de désorientation relatif au premier point du profil. Le code couleur des profils, en Figure 3-6b), correspond à celui des traits et des flèches en Figure 3-6a). On observe une variation de 1° et 2° de part et d'autre des murs. La Figure 3-6c) montre les images MET réalisées en weak beam obtenues avec $\vec{g} = [\bar{2}110]$ de la zone sélectionnée en blanc en Figure 3-6a). La comparaison de la Figure 3-6a) et de la Figure 3-6c) montre bien que les sous-joints de désorientations, mis en évidence par les observations ACOM-ASTAR, sont bien dus aux trois murs de dislocations. En zoomant sur un des murs, il est possible de distinguer les dislocations individuellement et de dénombrer les dislocations : on peut compter 21 dislocations sur une longueur de 410 nm. La désorientation théorique θ induite par un mur de dislocations peut être déterminée connaissant le vecteur de Burgers $\vec{b}$ des dislocations ainsi que leur densité le long du mur (voir insert en Figure 3-6c)). Cette dernière est définie par la formule suivante :

$$tan\,\theta = \frac{N \times \|\vec{b}\|}{h} \qquad (3\text{-}1)$$

Avec N le nombre de dislocations sur une hauteur donnée h. L'angle de désorientation théorique obtenu est de 0,8° en faisant l'hypothèse raisonnable d'un vecteur de Burgers de type $\vec{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$.

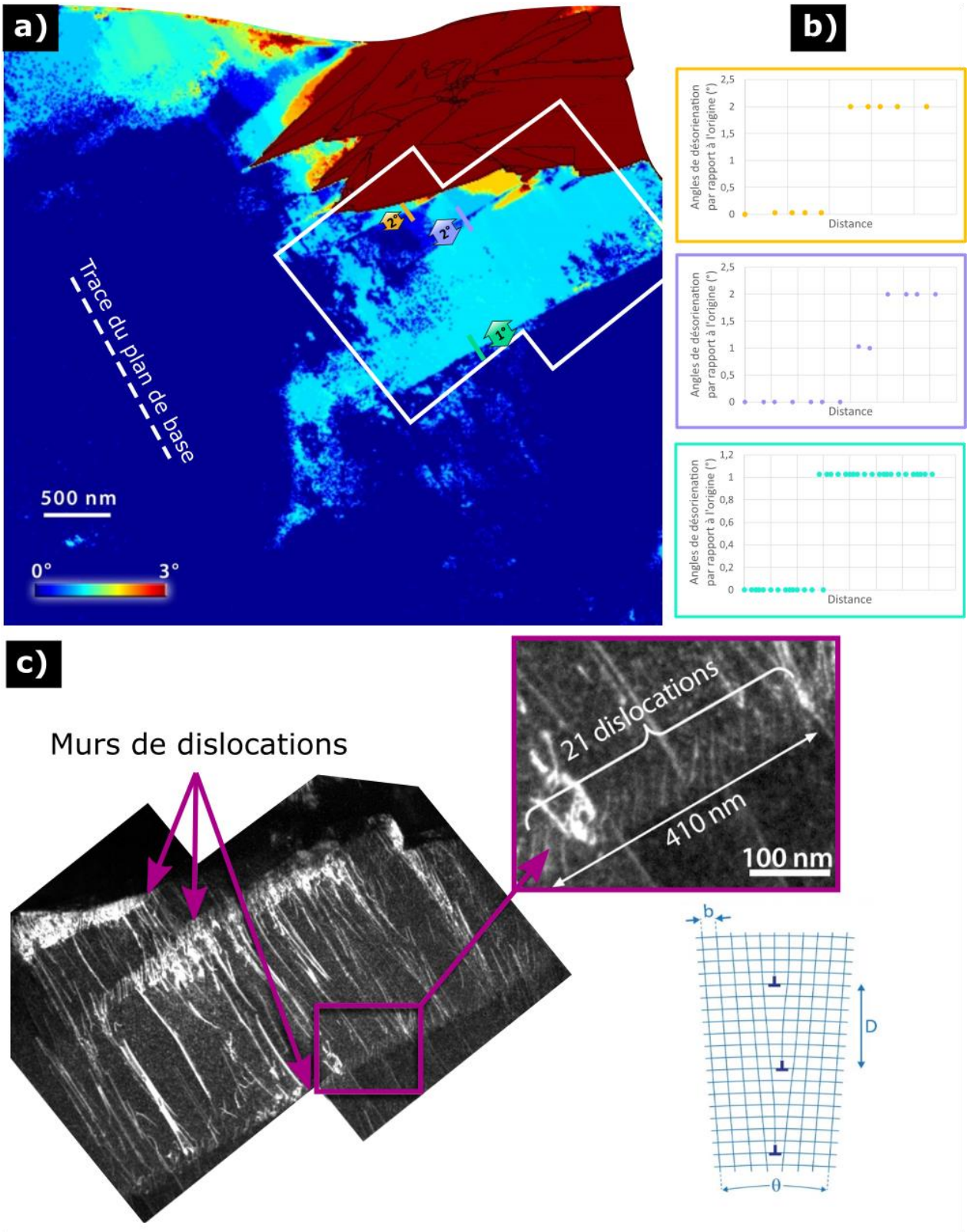


Figure 3-6 : a) Cartographie de désorientation dont la référence est prise dans la zone loin de l'empreinte, i.e. par rapport à l'orientation initiale du grain. L'échelle de couleur va de 0° à 3°. Les flèches de couleurs indiquent l'angle de désorientation entre les zones de faible désorientation, sélectionnées par le cadre blanc. La trace du plan de base est donnée par le trait blanc en pointillés. b) Profils des angles de désorientation par rapport à l'origine (premier point) donnés pour les traits de couleurs en a). Les couleurs des profils correspondent aux traits et aux flèches de la même couleur. c) Image MET en weak beam des murs de dislocations de la zone représentée par le cadre blanc en a). Un zoom sur les dislocations est aussi mis en avant et correspond au carré violet. Un schéma représentant la désorientation induite par un mur de dislocations est aussi mis en insert, avec b le vecteur de Burgers des dislocations, D la distance entre deux dislocations et θ l'angle de désorientation induit par le mur de dislocations.

Cet angle théorique est en très bon accord avec l'angle de 1°, déterminé à partir des mesures ACOM-ASTAR.

Cette analyse met en évidence la parfaite complémentarité entre l'analyse MET des dislocations et l'étude des désorientations cristallographiques locales par la méthode ACOM-ASTAR.

3.6.2. Étude des domaines de fortes désorientations (DFD)

La Figure 3-7 est une cartographie des angles de désorientation dans les DFD. L'échelle de couleur associée va cette fois de 0° à 70° et la référence pour les angles de désorientation correspond, comme

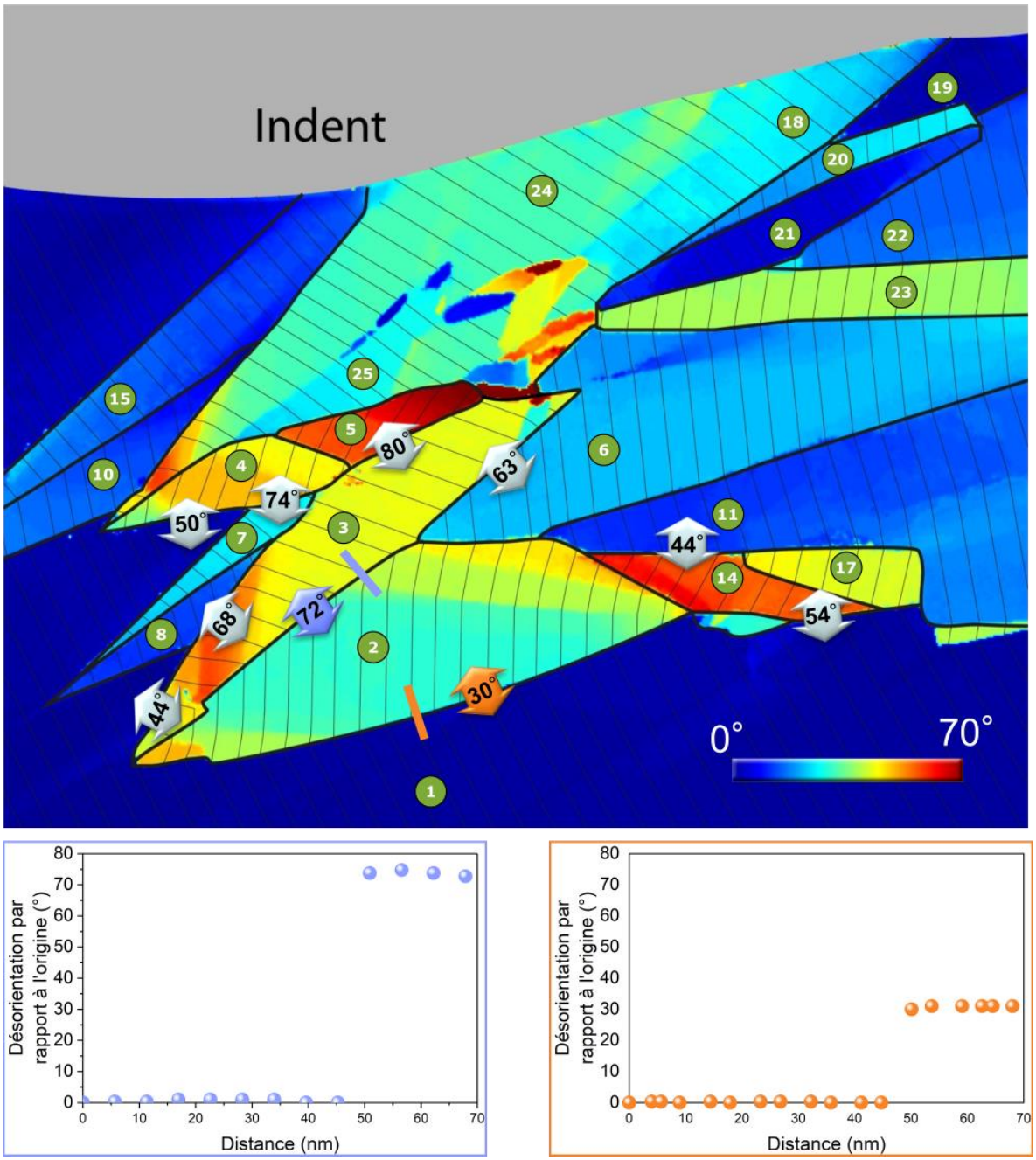


Figure 3-7 : Cartographie de désorientation (échelle 70°) centrée sur les DFD et dont la référence est prise dans la zone loin de l'empreinte. Les domaines sont numérotés de 1 à 25 (ronds verts). Les lignes noires correspondent à la trace du plan de base. Les graphiques violet et orange correspondent aux profils de désorientation par rapport à l'origine respectivement entre les DFD 2-3 et DFD 1-2. Les doubles-flèches indiquent les désorientations relatives entre DFD voisins.

précédemment, à l'orientation initiale du grain (partie inférieure gauche de la cartographie ACOM-ASTAR). Chaque DFD est désigné par un numéro, afin de simplifier la discussion et le numéro 1 a été attribué à la zone de référence (orientation initiale du grain). Sur cette cartographie de désorientations, les traces du plan de base (telles que données par le premier angle d'Euler en chaque point de la cartographie) sont indiquées par les traits noirs. Les flèches blanches, violette et orange donnent les angles de désorientation relatifs entre chaque DFD voisins. Ces désorientations relatives s'échelonnent de 30° à 80° et sont très supérieures à celles trouvées pour les murs de dislocations (1° à 2°), présentées précédemment. En analysant deux exemples de profils de désorientation par rapport à l'origine entre la référence 1 et le DFD n°2 (orange) ou entre les DFD 2-3 (violet), montrés en Figure 3-7, il est intéressant de noter que l'angle de désorientation varie de manière abrupte et sans gradient. Les angles de désorientations de ces deux exemples sont indiqués par les flèches violette et orange et ils ont pour valeurs 30° et 72°. Cette désorientation abrupte importante ne correspond vraisemblablement pas à des murs de dislocations. En effet, en reprenant le schéma en Figure 3-6c), même en envisageant le cas critique d'un mur de dislocations très denses avec une dislocation par plan, l'angle de désorientation total aurait pour valeur 12,4°, voir équation (*3-1*). Les angles de désorientation relevés sont extrêmement élevés et relèvent donc probablement d'un mécanisme de déformation différent.

3.6.3. Analyse fine d'un DFD

La Figure 3-8 montre la cartographie de désorientation à l'intérieur du DFD n°2. Les angles de désorientation sont ici relatifs à l'orientation moyenne du DFD et l'échelle de couleur associée s'échelonne de 0° à 15°. On observe des désorientations relatives, à l'intérieur du DFD, sous forme de

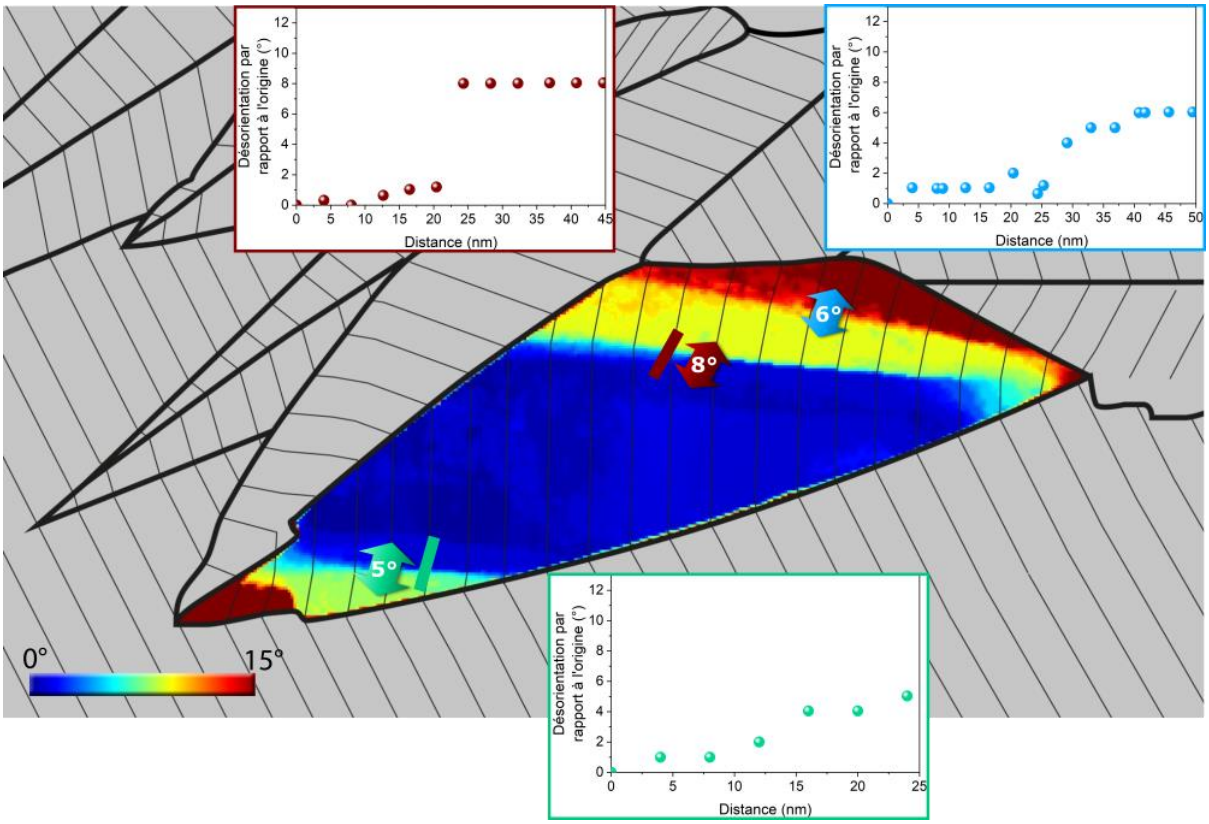


Figure 3-8 : Cartographie de désorientation du DFD n°2. La référence a été prise par rapport à l'orientation moyenne du DFD et l'échelle de couleur correspond à la gamme 0°-15°. Les angles de désorientation entre les sous-joints de faible désorientation sont indiqués par les flèches de couleur ainsi que leurs profils de désorientations par rapport à l'origine. Les lignes noires représentent la trace du plan de base.

sous-joints rectilignes de faibles désorientations (entre 5° et 12°). Les doubles-flèches de couleurs indiquent l'angle de désorientation entre chaque sous-joint de faible désorientation.

Les profils des désorientations (par rapport au premier point) sont aussi présentés. Le code couleur entre les profils correspond à celui des traits et des flèches. Les angles de désorientation reportés sont plus faibles que ceux relevés entre DFD voisins et les profils présentent, cette fois-ci, un gradient de désorientation.

La déformation observée sur la Figure 3-8 au niveau des sous-joints de faible désorientation, à l'intérieur des DFD, n'est donc probablement pas de même nature que celle examinée entre les DFD (présentée en Figure 3-7). Elle est très probablement liée à des murs de dislocations.

3.6.4. Variation des désorientations le long d'un joint de forte désorientation

La Figure 3-9 est une combinaison de deux cartographies de désorientation : l'une relative à l'orientation moyenne du DFD n°2 et l'autre par rapport à l'orientation moyenne de la référence notée 1. L'objectif est ici de comparer les désorientations internes dans le DFD n°2 et la région de référence. L'échelle de désorientations des deux cartographies est la même et elle est comprise entre 0° et 15°. Les murs de dislocations de la région 1, qui ont déjà été caractérisés par MET et ACOM-ASTAR sur la Figure 3-6, sont symbolisés en jaune pour plus de clarté. Enfin, le graphique superposé sur la Figure

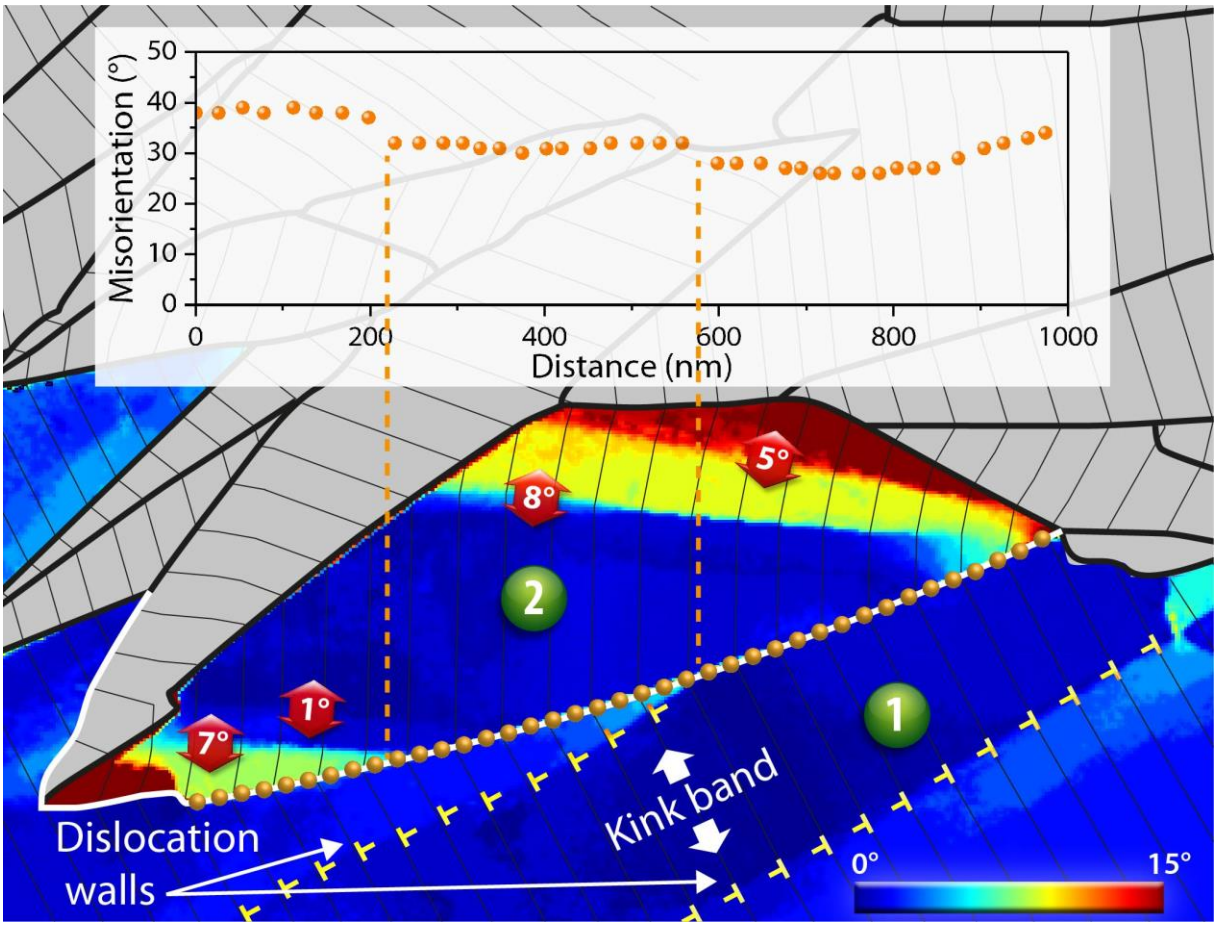


Figure 3-9 : Cartographies de désorientation du DFD n°2 et de la zone de référence 1 par rapport à leurs orientations moyennes respectives. L'échelle de couleur pour ces deux cartographies correspond à la gamme 0°-15°. Les murs de dislocations de la région 1 sont représentés en jaune. Les flèches en rouge indiquent les valeurs de désorientations présentes dans le DFD n°2. Un graphique représentant la désorientation le long du joint de forte désorientation en fonction de la distance est mis en insert. Les pointillés correspondent aux endroits sur le joint de forte désorientation où il y a eu un saut dans les valeurs de désorientation. Les lignes noires représentent la trace du plan de base.

3-9 montre l'évolution de l'angle de désorientation entre la région 1 et le DFD n°2, tout le long du sous-joint. Cet angle n'est pas constant et il évolue de 30° à 40° avec plusieurs discontinuités. On remarque que chacune des discontinuités correspond à l'intersection entre ce sous-joint et l'un des murs de dislocations de la région 1 (caractérisés en MET précédemment) ou des sous-joints de faible désorientation (probablement dus eux aussi à des murs de dislocations) du DFD n°2. Le joint entre la région 1 et le DFD n°2 est donc complexe et résulte probablement de l'interaction entre différents mécanismes de déformation.

3.6.5. Hypothèse : le maclage déformation

Nous avons vu que lors de l'indentation, des domaines de fortes désorientations (DFD), les uns par rapport aux autres, se sont formés sous l'empreinte. De nombreux sous-joints de faible désorientation (<12°) ont aussi été observés, faisant apparaître un gradient de désorientation sur quelques nanomètres, et très probablement associés à des murs de dislocations. Certains ont pu être identifiés par MET dans la région 1, mais malheureusement pas à l'intérieur des DFD, qui sont trop petits et trop désorientés pour y effectuer une caractérisation fine des dislocations. Enfin, il est très probable que ces différents mécanismes de déformation interagissent entre eux comme en atteste l'évolution des angles de désorientation entre DFD lorsqu'ils coïncident avec un mur de dislocations.

De plus, ces DFD présentent la plupart du temps une forme de fuseau et font apparaître une désorientation pouvant aller jusqu'à 80° par rapport au domaine voisin. Nous avons également observé que ces fortes désorientations d'un DFD au DFD voisin sont abruptes (sans gradient). Ce type de configuration amène naturellement à envisager l'idée d'un mécanisme de maclage de déformation.

Dans la suite, nous allons donc exploiter les données ACOM-ASTAR afin d'éprouver cette hypothèse de maclage de déformation. Nous focaliserons, dans un premier temps, cette étude dans la région correspondant aux DFD n°18 à 23 (voir Figure 3-7). Cette région correspond, en effet, à la zone latérale de l'empreinte, qui est donc la dernière à avoir été déformée lors de la formation de l'empreinte. On peut donc espérer avoir moins d'interaction entre différents mécanismes de déformation. À contrario, la région sous l'axe d'indentation a subi une déformation continue et cumulée tout au long du processus d'indentation. Elle risque donc d'être plus complexe à analyser.

3.7. Recherche du maclage de déformation

3.7.1. Méthode d'analyse

Le Tableau 3-1 présente les angles de désorientation associés aux principaux types de macle envisageable dans les matériaux de structure hexagonale. Ces angles sont ici calculés en prenant en

Famille de macle	Angle de désorientation pour le Ti_2AlN
$\{11\bar{2}1\}$	12,5°
$\{\mathbf{11\bar{2}2}\}$	**24,8°**
$\{11\bar{2}4\}$	47,5°
$\{10\bar{1}1\}$	21,6°
$\{10\bar{1}2\}$	41,7°
$\{10\bar{1}3\}$	59,5°

Tableau 3-1 : Tableau des angles de désorientation, pour le Ti_2AlN, induis pour chaque famille de macle qui peut être présente dans un matériau de structure hexagonale, voir Chapitre 1.

compte les paramètres de maille de la phase MAX Ti_2AlN. Au regard des angles de désorientation entre les DFD n°18 à n°23, indiqué en Figure 3-10, et en s'appuyant sur les angles calculés dans le Tableau 3-1, le maclage de déformation le long d'un plan de type $\{11\bar{2}2\}$ s'avère le plus probable. C'est donc cette hypothèse que nous allons tester. La Figure 3-11 représente une macle de type $\{11\bar{2}2\}$ avec le cristal parent (en bleu) et le cristal maclé (en vert). Le schéma est réalisé pour un rapport $^{c}/_{a} = 4{,}55$, correspondant au cas du Ti_2AlN. L'angle entre ces deux cristaux est de 24,8°.

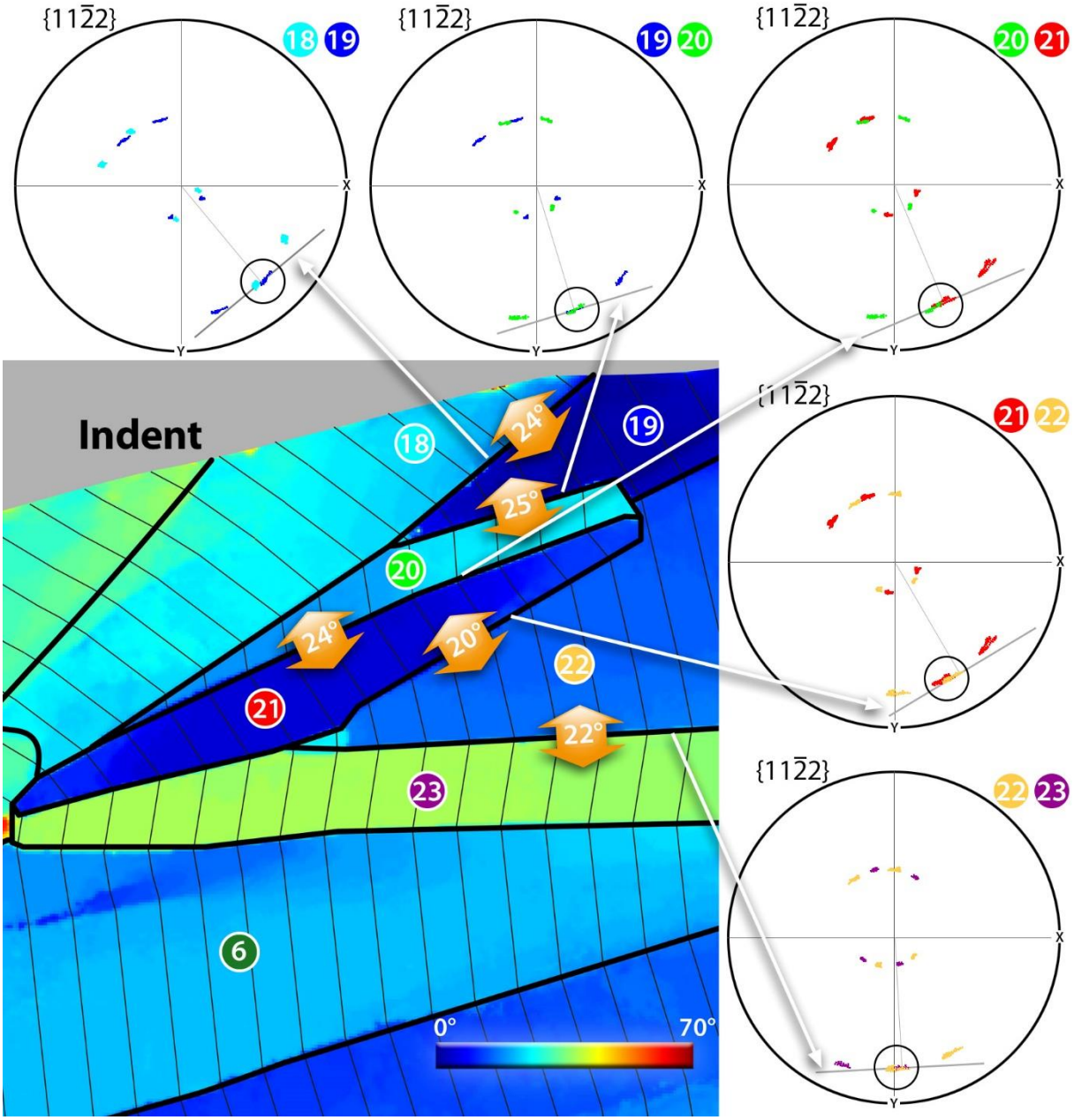


Figure 3-10 : Cartographie de désorientation (avec pour référence l'orientation initiale du grain) de la zone des DFD n°18 à n°23. L'échelle de couleur va de 0° à 70°. Les lignes noires correspondent à la trace du plan de base. Les angles de désorientation entre les domaines voisins sont indiqués par les flèches orange. Les figures de pôles $\{11\bar{2}2\}$ pour chaque DFD sont aussi représentées. Les couleurs des pôles correspondent aux couleurs données pour numéroter les DFD. Les pôles communs aux deux DFD sont entourés en noir. La trace du joint entre les DFD voisins est insérée sur chaque figures de pôles et est représentée par un trait gris.

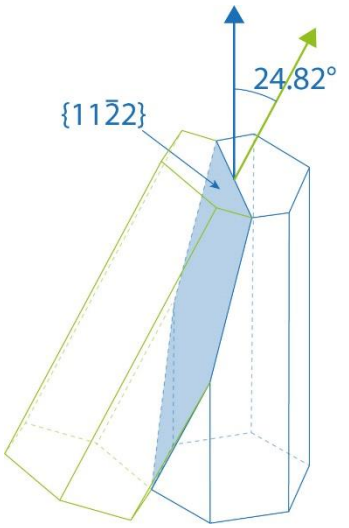


Figure 3-11 : Schéma d'une macle de famille $\{11\bar{2}2\}$ pour une maille hexagonale de ratio $^{c}/_{a} = 4{,}55$. L'angle de désorientation entre le cristal parent (bleu) et le cristal maclé (vert) est de 24,82°.

La méthode d'analyse utilisée pour caractériser le maclage de déformation dans l'échantillon de Ti_2AlN est celle présentée en Chapitre 2. Elle consiste, sur la base des données d'orientation cristallographiques locales, en la vérification de trois critères au niveau du joint de macle testé (Mason et al., 2002; Wright and Larsen, 2002). Pour rappel, ces trois critères sont :

- Un angle de désorientation correspondant à celui attendu pour la macle (ici 24,8° pour une macle $\{11\bar{2}2\}$),
- La normale K_1 en commun aux deux cristaux (se traduisant ici par un plan $(11\bar{2}2)$ commun aux deux cristaux),
- Une trace du joint étudié qui coïncide avec la trace du plan de macle testé.

Des figures de pôles des familles de plans $\{11\bar{2}2\}$ ont donc été réalisées et sont présentées en Figure 3-10 pour chaque DFD afin de tester ces trois critères.

3.7.2. Maclage de déformation de famille {11-22}

3.7.2.a) Mise en évidence du maclage {11-22}

Sur la Figure 3-10, on note que les angles de désorientation entre les DFD voisins, indiqués par les flèches orange, ont pour valeurs : 20°, 22°, 24°, 24° et 25°. Ces derniers sont très proches de l'angle attendu (24,8°), voir Figure 3-11 et Tableau 3-1. Les figures de pôles $\{11\bar{2}2\}$ des DFD voisins ont été tracées. Le code couleur utilisé pour les pôles correspond à celui utilisé pour numéroter les DFD. Des ensembles de points, prenant la forme d'arcs, sont présents sur les figures de pôles, car chaque point de mesure des DFD a été représenté (et non pas leurs orientations moyennes). L'étalement des points témoigne d'une faible désorientation à l'intérieur des DFD (quelques degrés), probablement due à des structures de dislocations, ainsi qu'à une déformation élastique. En prenant l'exemple des DFD n°22 (en orange) et n°23 (en violet), on observe sur la figure de pôles qu'ils ont un pôle en commun (entouré en noir) qui correspond à $(\bar{1}2\bar{1}2)$ pour le DFD n°22 et à $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})$ pour le DFD n°23. Enfin, le joint de forte désorientation, entre les DFD n°22 et n°23, est représenté par un trait gris épais sur la projection stéréographique au niveau des pôles. Sa trace est aussi représentée par le trait gris et fin, après

rotation de 90°. Cette dernière coïncide avec le plan de maclage. On voit ainsi que les trois critères précédemment évoqués sont réunis pour conclure que le joint entre les DFD n°22 et n°23 est un joint de macle de type $\{11\bar{2}2\}$. La même analyse a été conduite sur les joints entre les DFD 18-19, 19-20, 20-21 et 21-22. Dans tous les cas, on observe que les trois critères sont de nouveau vérifiés. On peut donc en conclure que ces cinq joints de forte désorientation sont des joints de macle de type $\{11\bar{2}2\}$.

3.7.2.b) Vérification du maclage avec les projections stéréographiques globales

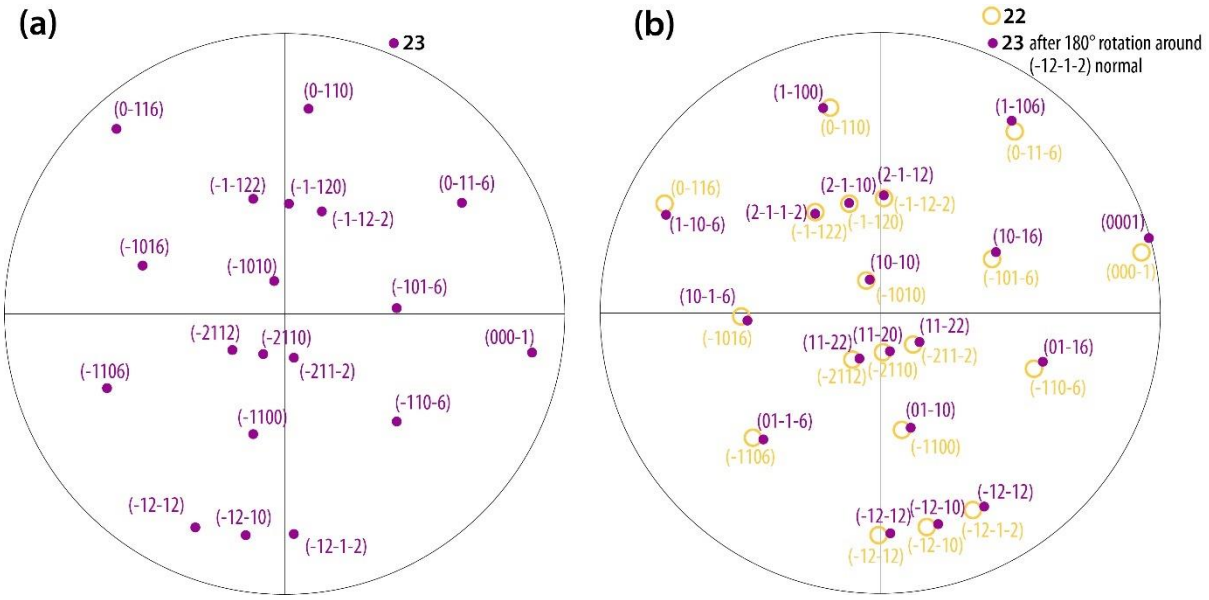


Figure 3-12 : a) Projection stéréographique du DFD n°23 réalisée avec le logiciel StéréoProj et en se servant des angles d'Euler moyens. b) Projection stéréographique du DFD n°22 (orange) faite avec le logiciel StéréoProj sur laquelle est superposée la projection stéréographique du DFD n°23 (violet) qui a été tournée de 180° autour de la normale au plan $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})$.

Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes focalisés sur les figures de pôles $\{11\bar{2}2\}$. Nous allons ici confirmer l'hypothèse du maclage de déformation entre deux DFD (22-23) en examinant les correspondances avec d'autres pôles. La Figure 3-12a) représente la projection stéréographique, perpendiculaire à la surface de la lame, du DFD n°23. Dans ce cas, nous avons utilisé l'orientation moyenne et non pas l'ensemble de points pour chaque pôle. Théoriquement, une macle de déformation correspond à une rotation du cristal parent, de 180° autour de la normale au plan K_1. La Figure 3-12b) présente la superposition de la figure de pôle du DFD n°22 (jaune) avec celle du DFD n°23 (violet) ayant subi une rotation de 180° autour de la normale au plan $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})$ (pôle commun du DFD n°22). Les figures de pôles pour les deux DFD concordent, aux faibles désorientations locales près. Le DFD n°23 est ainsi dans une orientation cristallographique qui correspond exactement à celle du DFD n°22 après une rotation de 180° autour de la normale au plan $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})$. Cette configuration correspond à la définition d'une relation de maclage selon le plan $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})$ entre les DFD n°22 et n°23.

3.7.2.c) Variants de macle

Comme expliqué dans le Chapitre 2, plusieurs variants d'une même famille de macle peuvent coexister. Or la technique ACOM-ASTAR, comme l'EBSD, ne permettent pas de distinguer toutes les orientations cristallographiques les unes des autres. Ainsi, deux cristaux hexagonaux déduits l'un de l'autre par une rotation de 60° autour de l'axe c renverront les mêmes angles d'Euler sous ACOM-ASTAR. De fait, deux variants différents renverront sous ACOM-ASTAR, le même angle de désorientation par rapport au cristal non maclé. Pour rappel, et comme expliqué dans le Chapitre 2, l'angle de désorientation est défini comme le plus petit des différents angles possibles en raison des symétries du cristal. En

	$\{11\bar{2}2\}$	$\{\bar{1}2\bar{1}2\}$	$\{\bar{2}112\}$	$\{\bar{1}\bar{1}22\}$	$\{1\bar{2}12\}$	$\{2\bar{1}\bar{1}2\}$
$\{11\bar{2}2\}$	-	24,8°	42,9°	49,6°	42,9°	24,8°
$\{\bar{1}2\bar{1}2\}$	-	-	24,8°	42,9°	**49,6°**	42,9°
$\{\bar{2}112\}$	-	-	-	24,8°	42,9°	49,6°
$\{\bar{1}\bar{1}22\}$	-	-	-	-	24,8°	42,9°
$\{1\bar{2}12\}$	-	-	-	-	-	24,8°
$\{2\bar{1}\bar{1}2\}$	-	-	-	-	-	-

Tableau 3-2 : Angles de désorientation entre les variants de la famille de macle $\{11\bar{2}2\}$.

revanche, deux variants différents présenteront bien une désorientation relative de l'un par rapport à l'autre. Le Tableau 3-2 présente ainsi les angles de désorientation attendus entre les différents variant de macle $\{11\bar{2}2\}$: 24,8°, 42,9° et 49,6° selon les couples de variants. La Figure 3-13a) montre la superposition des figures de pôles $\{11\bar{2}2\}$, de la région 1 (cristal parent) et des DFD n°6 et n°18, voir Figure 3-7. Les pôles roses correspondent au cristal parent 1, les pôles verts au DFD n°6 et les pôles bleus au DFD n°18. Indiquons tout d'abord que les données ACOM-ASTAR montrent que les DFD n°6 et n°18 présentent tous les deux une désorientation de 24° par rapport au cristal parent 1. De plus, la figure de pôles $\{11\bar{2}2\}$ montre que le DFD n°6 présente un pôle $(11\bar{2}2)$ commun avec le cristal parent, de même que le DFD n°18, avec le cristal parent. Ces deux DFD sont donc bien dans une relation de maclage avec le cristal parent 1, mais le pôle commun n'étant pas le même, il s'agit de deux variants différents. En effet, le DFD n°18 correspond au variant $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})_1$, (l'indice 1 indique que les indices de Miller se réfèrent au cristal parent) et sera nommé variant V1 par la suite. Quant au DFD n°6, il correspond à un variant $(\bar{1}2\bar{1}2)_1$ et sera désigné par V2 par la suite. La Figure 3-13b) est un schéma montrant le cristal parent (en bleu) et les deux variants V1 et V2 de type $\{11\bar{2}2\}$. L'angle de désorientation théorique entre ces deux variants est de 49,6°, selon le Tableau 3-2. Les données ACOM-ASTAR indiquent quant à elles, un angle de désorientation de 48° entre les DFD n°6 et n°18, ce

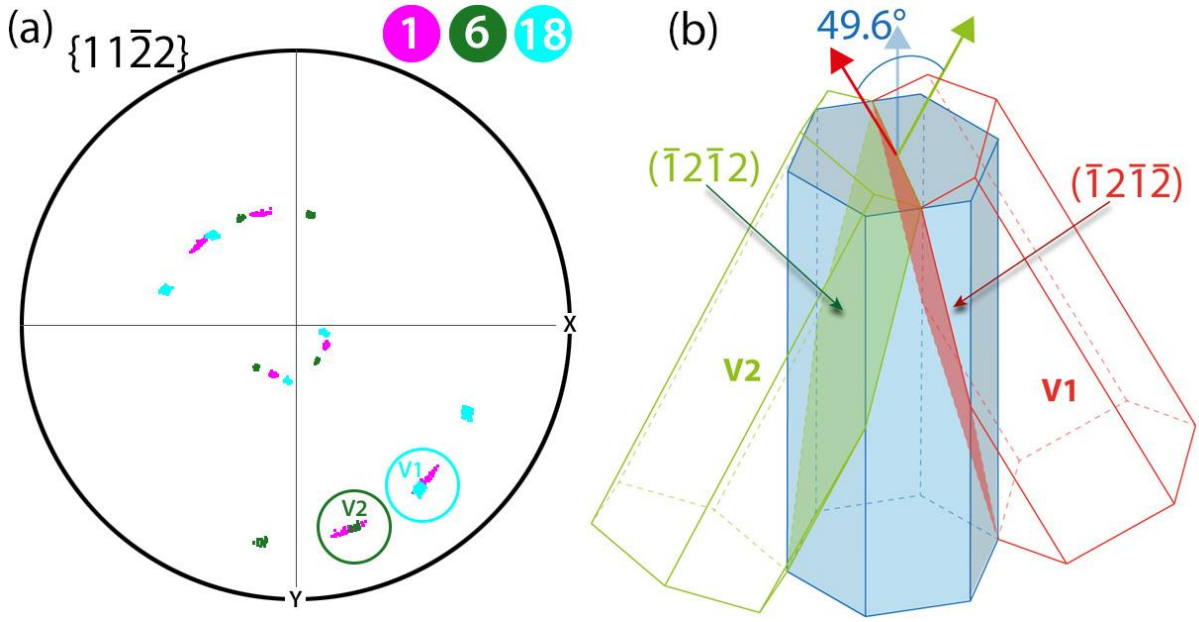


Figure 3-13 : a) Projection stéréographique de la région 1 (zone dans l'orientation initiale du grain),et des DFD n°6 et n°18. Les pôles en commun entre les DFD 1-6 et 1-18 sont entourés et appelés respectivement V2 et V1. b) Schéma représentant le cristal parent (bleu) pour un matériau de structure hexagonale et les deux variants de macle : $(\bar{1}2\bar{1}2)$ en vert (V2) et $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})$ en rouge (V1). L'angle de désorientation entre ces deux variants est de 49,6°.

qui est très proche de la valeur théorique. Une justification supplémentaire pour la caractérisation du maclage de déformation de famille $\{11\bar{2}2\}$ est ainsi apportée.

L'observation de plusieurs variants de macle peut s'expliquer du fait de la nature de la déformation induite par nanoindentation. En effet, le champ de contrainte induit lors d'une indentation Berkovich est complexe et très hétérogène. De plus, une zone en tension, à un moment donné de l'indentation, peut passer en compression à un moment différent. Le champ de contrainte évolue tout au long de l'essai, il n'est pas surprenant d'observer une microstructure finale complexe impliquant différents variants ainsi que du maclage secondaire.

3.7.2.d) Proposition de scénario pour la formation des macles de famille {11-22}

Nous avons vu que la région des DFD n°18 à n°23 était apparue en fin d'indentation et était à ce titre probablement plus simple à comprendre en termes de mécanismes de déformation. Nous avons également montré que ces DFD étaient en orientations de maclage de type $\{11\bar{2}2\}$ entre eux. Nous pouvons maintenant essayer de reconstruire le scénario ayant abouti à cette configuration. La Figure 3-14 représente ce scénario de façon schématique.

Tout d'abord, considérons les zones 19 et 21 telles que définies sur la Figure 3-7. Elles sont toutes les deux dans la même orientation que le cristal de référence (zone 1), voir les figures de pôles en Figure 3-10. Il s'agit donc du cristal parent que nous allons utiliser comme point de départ puisqu'il conservera dans le scénario l'orientation originale. Cette zone est matérialisée sur la Figure 3-14a) par un triangle en traits pointillés blancs. Le DFD n°18 est en relation de maclage $\{11\bar{2}2\}$ avec le cristal parent (zone 1) et donc également avec les zones 19 et 21 (voir figures de pôles en Figure 3-10). Plus précisément, il s'agit du variant V1 $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})_1$, identifié précédemment. Il s'agit donc probablement d'une des premières macles de déformation à apparaître dans le processus (Figure 3-14b)). Un second variant V2 $(\bar{1}2\bar{1}2)_1$ apparaît ensuite, voir Figure 3-14c), pour former le DFD n°6, isolant ainsi une partie du cristal parent dans la zone 19. Le variant V2 du DFD n°6 se propage alors à travers la zone 19, voir Figure 3-14d), formant ainsi le DFD n°20, et divisant la région 19 en deux (DFD n°19 et DFD n°21). Enfin, une macle $\{11\bar{2}2\}$ secondaire se forme à l'intérieur du DFD n°6, voir Figure 3-14e), le divisant en DFD n°6 et DFD n°22 et formant le DFD n°23. Les DFD n°21 et n°23 peuvent ainsi être vus comme deux variants $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})_{22}$ et $(\bar{1}2\bar{1}2)_{22}$, relatifs au DFD n°22. L'angle de désorientation relatif entre les DFD n°21 et n°23 est de 44°, ce qui est en assez bon accord avec les 49,6° attendus entre ces deux variants dans le Ti_2AlN, voir Figure 3-13b). La Figure 3-14f) présente la carte de désorientation obtenue expérimentalement et traduisant l'état final de la zone ici étudiée.

On peut également noter que sur l'analyse des figures de pôles de la Figure 3-10, le joint entre les DFD n°21 et n°22 n'était pas parfaitement aligné avec la trace du plan $(11\bar{2}2)$ attendue. Ce point est probablement lié à un mouvement du joint DFD n°21 - DFD n°22 pour accommoder la formation de la macle DFD n°20, ce qui explique ainsi que le joint DFD n°21 - DFD n°22 ne soit plus parfaitement aligné avec le joint DFD n°19 – DFD n°22.

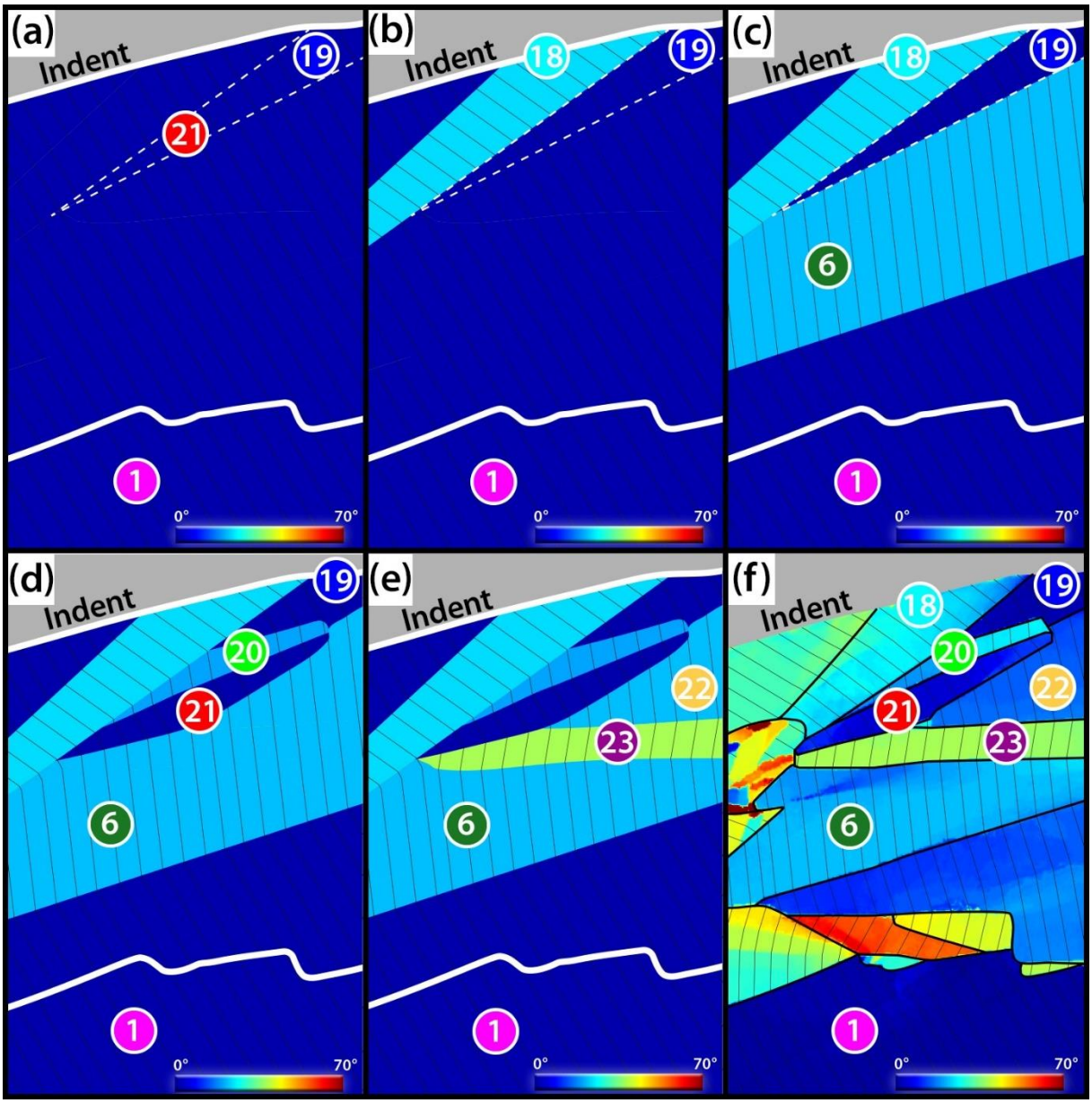


Figure 3-14 : a) à e) : Cartographies schématiques dont l'échelle des couleurs va de 0° à 70° avec pour référence l'orientation initiale du grain, montrant un scénario possible expliquant la formation des macles de famille $\{11\bar{2}2\}$. Les traits noirs correspondent à la trace du plan de base et le code couleur utilisé pour la numération des grains est le même que précédemment. f) Cartographie de désorientation finale de la zone.

3.7.3. Mise en évidence d'une deuxième famille de macles

Nous nous proposons dans cette sous-partie d'étudier une autre zone, correspondant aux DFD n°7 et n°8, de la même façon que précédemment. La Figure 3-15 est une cartographie des désorientations dont l'échelle de couleur va de 0° à 70°, avec pour référence l'orientation initiale du grain (zone 1). Les flèches orange indiquent la valeur des angles de désorientations relatives entre les couples de DFD voisins : 1-7, 1-8 et 7-8. Peu de désorientations sont visibles à l'intérieur des DFD n°7 et n°8, ce qui permet de réaliser une étude de caractérisation de maclage. Une analyse de maclage de déformation, en vérifiant de nouveau les trois critères, est alors effectuée sur cette zone.

L'angle de désorientation entre le cristal parent et le DFD n°7 a une valeur de 23°, ce qui est cohérent avec du maclage $\{11\bar{2}2\}$, c'est donc ce type de maclage qui est testé. Une figure de pôles $\{11\bar{2}2\}$ entre la zone 1 et le DFD n°7 est réalisée en Figure 3-15. Ils possèdent un pôle commun : $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})_1$, indexé

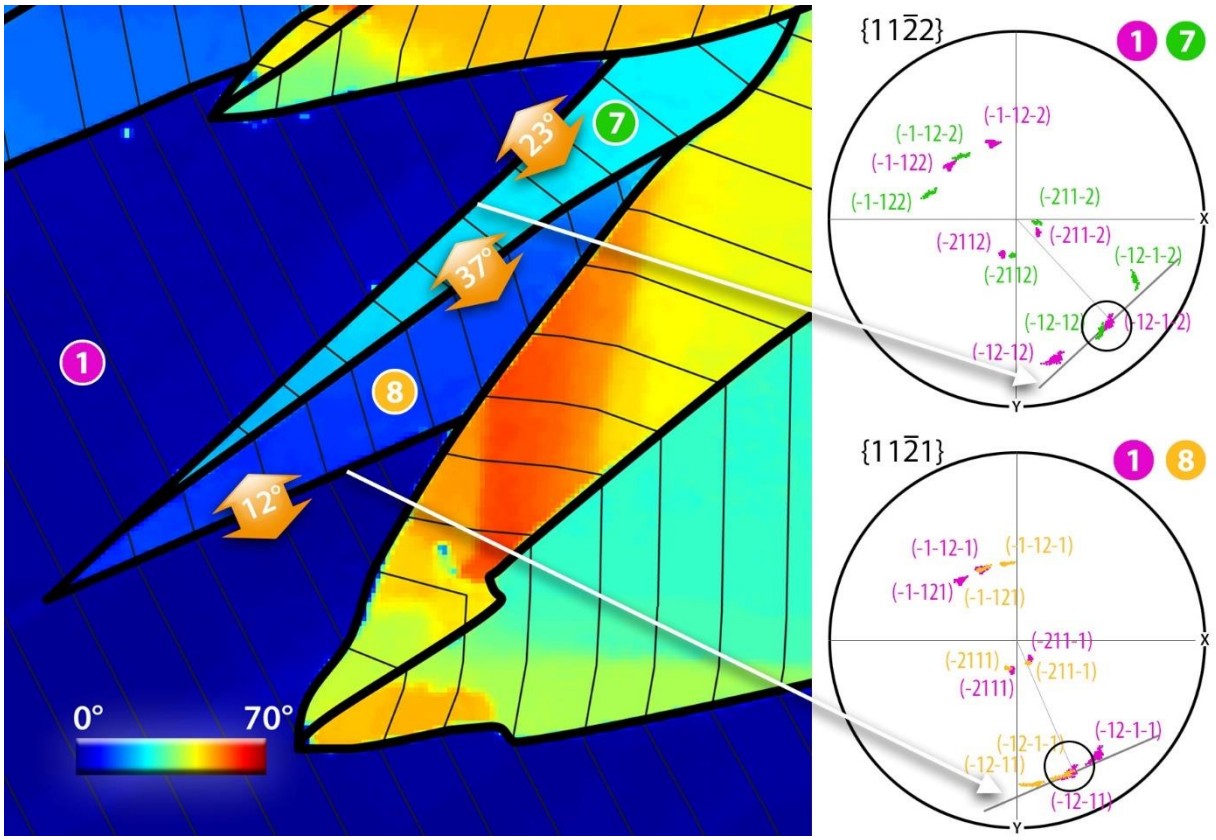


Figure 3-15 : Cartographie de désorientation au niveau des DFD n°7 et n°8, dont la référence est prise par rapport à l'orientation initiale du grain. Le domaine 1 correspond de nouveau à la zone non déformée. L'échelle des couleurs correspond à la gamme 0°-70°. Les traits noirs correspondent à la trace du plan de base. Les angles de désorientation entre les DFD sont donnés par les flèches orange. La figure de pôles $\{11\bar{2}2\}$ de la région 1 (rose) et du DFD n°7 (vert) et la figure de pôles $\{11\bar{2}1\}$ de la région 1 et du DFD n°8 (orange) sont mises en insert. Les pôles communs sont entourés en noir. Le trait noir épais, sur les projections stéréographiques, correspond à la trace du joint de forte désorientation indiqué par la flèche blanche. Le trait gris fin est la normale à la trace du joint de forte désorientation.

par rapport à la zone 1. La direction du joint entre le DFD n°7 et le cristal parent 1 (reporté en trait gris sur la figure de pôle) correspond à la trace du plan $(\bar{1}2\bar{1}\bar{2})$. On peut donc en conclure qu'une relation d'orientation de maclage a lieu entre le cristal parent 1 et le DFD n°7 de type $\{11\bar{2}2\}$.

L'angle de désorientation entre le cristal parent 1 et le DFD n°8 a pour valeur 12°, ce qui ne correspond pas à du maclage de type $\{11\bar{2}2\}$. D'après le Tableau 3-1, cet angle de désorientation pourrait correspondre à du maclage de type $\{11\bar{2}1\}$, qui a pour valeur théorique un angle de désorientation de 12,5°. Une figure de pôles $\{11\bar{2}1\}$, montrée en Figure 3-15, a donc été réalisée entre le cristal parent et le DFD n°8. Cette dernière montre un pôle en commun $(\bar{1}2\bar{1}1)_1$. De plus, sur la projection stéréographique, on observe que le joint de forte désorientation correspond avec la trace du plan $(\bar{1}2\bar{1}1)$. Le DFD n°8 est donc une macle de déformation de type $\{11\bar{2}1\}$.

Afin de vérifier ces résultats, on s'intéresse à l'angle de désorientation entre le DFD n°7 et le DFD n°8, qui est, selon les données ACOM-ASTAR, de 37°. Le Tableau 3-3 donne les angles de désorientation obtenus lors de l'interaction entre les plans de macle $\{11\bar{2}1\}$ avec les plans $\{11\bar{2}2\}$. L'angle de désorientation entre les macles $\{\bar{1}2\bar{1}1\}$ et $\{\bar{1}2\bar{1}\bar{2}\}$ a pour valeur 37,3°. Cet angle est en très bon accord avec les 37° trouvés expérimentalement.

En conclusion sur cette zone, le DFD n°7 est une macle de type $\{11\bar{2}2\}$ et le DFD n°8 est une macle de type $\{11\bar{2}1\}$, par rapport au cristal parent, coexistant l'une avec l'autre.

	$\{11\bar{2}1\}$	$\{\bar{1}2\bar{1}1\}$	$\{\bar{2}111\}$	$\{\bar{1}\bar{1}21\}$	$\{1\bar{2}11\}$	$\{2\bar{1}\bar{1}1\}$
$\{11\bar{2}2\}$	12,3°	21,4°	32,9°	37,3°	32,9°	21,4°
$\{\bar{1}2\bar{1}2\}$	21,4°	12,3°	21,4°	32,9°	37,3°	32,9°
$\{\bar{2}112\}$	32,9°	21,4°	12,3°	21,4°	32,9°	37,3°
$\{\bar{1}\bar{1}22\}$	37,3°	32,9°	21,4°	12,3°	21,4°	32,9°
$\{1\bar{2}12\}$	32,9°	**37,3°**	32,9°	21,4°	12,3°	21,4°
$\{2\bar{1}\bar{1}2\}$	21,4°	32,9°	37,3°	32,9°	21,4°	12,3°

Tableau 3-3 : Angles de désorientation du maclage secondaire des familles $\{11\bar{2}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$.

3.8. Synthèse et conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre portait sur la caractérisation de la déformation dans la phase MAX Ti_2AlN polycristalline, après indentation Berkovich à forte charge et en haute température. L'analyse de la déformation a été réalisée par couplage entre l'observation de la surface par AFM avec celle de volume par MET. De très nombreuses désorientations, sous forme de fuseaux, étaient présentes dans la lame de microscopie, juste sous l'empreinte d'indentation. Ces dernières ont donné lieu à des domaines de fortes désorientations (DFD). Comme une analyse plus approfondie des structures de dislocations n'était pas réalisable dans cette zone, une étude complémentaire sur les données d'orientation cristallographique, obtenues par ACOM-ASTAR, a été effectuée. La corrélation entre les images MET et les données ACOM-ASTAR a été mise en évidence sur un mur de dislocations, présent dans le volume loin de l'empreinte d'indentation.

L'étude des orientations cristallographiques a permis de montrer que de fortes désorientations abruptes et sans gradient (allant jusqu'à 80°) survenaient entre les différents DFD. De plus, des désorientations plus faibles, de l'ordre de la dizaine de degrés, ont été caractérisées à l'intérieur des domaines, et analysées comme des murs de dislocations. Il a aussi été montré que des interactions entre les DFD et les murs de dislocations avaient lieu dans la lame de microscopie, rendant l'analyse des désorientations compliquée.

Le résultat majeur de ce chapitre est la mise en évidence, pour la première fois dans les phases MAX, du maclage de déformation. Cette étude a été réalisée dans la zone latérale de l'empreinte, qui est la dernière à avoir été déformée lors de l'indentation. Elle a été effectuée en vérifiant les angles de désorientations entre les DFD voisins et en analysant leurs figures de pôles respectives, en utilisant les critères fournis par la littérature (Bozzolo et al., 2010; Bao et al., 2011; Zhang et al., 2013; Lantreibecq et al., 2018; Zhou et al., 2019). De ce fait, du maclage de déformation de famille $\{11\bar{2}2\}$ a été mis en avant, ainsi que du maclage secondaire. Différents variants de cette famille de macle interviennent dans la déformation. Dans une moindre mesure, du maclage de type $\{11\bar{2}1\}$ a aussi été caractérisé. Les macles de déformation ont été indexées de manière sans équivoque dans la phase MAX Ti_2AlN.

L'étude, présentée dans ce chapitre, est nouvelle et apporte la preuve de l'existence du maclage de déformation dans les phases MAX, bien que cette déformation n'ait jamais été envisagée dans ces matériaux. En effet, le maclage de déformation n'est pas rapporté dans la littérature pour les phases MAX. Il ne fait pas partie des mécanismes de déformation classiquement recherchés. Cependant, des structures similaires à celles observées dans ce chapitre ont déjà été observées par Griggs *et al.* (Griggs et al., 2017) sous indentation sphérique à température ambiante dans le Ti_3SiC_2. Toutefois, n'ayant pas

réalisé d'analyse d'orientations cristallographiques, ils ont conclu que leurs domaines désorientés étaient des kink bands et non des macles de déformation.

Pour rappel, l'empreinte d'indentation a été effectuée en température (environ 700°C) et proche d'un joint de grain. Comme le maclage n'a ni été cherché ni observé dans les phases MAX, il est légitime de se demander si l'observation du maclage de déformation n'est pas liée aux conditions expérimentales spécifiques : la température ainsi que le mode de sollicitation (indentation Berkovich en forte charge et proche d'un joint de grain). De plus, comme le Ti_2AlN est polycristallin avec des grains de la taille d'une dizaine de micromètres, l'orientation cristallographique initiale n'est pas maîtrisée.

Afin de caractériser le maclage dans un cas plus simple et de vérifier son implication dans la déformation des phases MAX, l'étude du prochain chapitre portera sur la phase MAX Cr_2AlC monocristalline dont les empreintes de nanoindentation ont été réalisées à température ambiante. De ce fait, l'orientation cristallographique sera parfaitement maîtrisée et les expériences seront facilement reproductibles. Les indentations seront réalisées avec une pointe sphérique de manière à obtenir une sollicitation plus douce qu'avec une pointe Berkovich. La déformation induite sera alors plus étalée, afin de limiter les interactions entre macles et aussi entre dislocations.

Chapitre 4

Déformation plastique induite par indentation sphérique dans le Cr_2AlC monocristallin

4.1. Contexte de l'étude

4.1.1. Problématique

L'étude du précédent chapitre a permis de mettre en évidence du maclage de déformation selon des familles de plans $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}1\}$ dans le polycristal Ti_2AlN autour d'une empreinte de nanoindentation Berkovich, réalisée à haute température. Il s'agit d'un résultat totalement nouveau, dans la mesure où aucune étude n'a rapporté l'existence de maclage de déformation dans les phases MAX à ce jour. Cependant, les conditions expérimentales étaient particulières : plage de travail petite (taille du grain : 10 µm de large), empreinte en bord de joint de grain, indentation en Berkovich en forte charge (100 mN) et à haute température (environ 700°C). De plus, l'analyse des orientations cristallographiques locales s'est avérée complexe du fait des nombreux évènements successifs survenus lors de la déformation induisant des interactions, entre macles (variants et maclage secondaire), mais aussi entre macles et dislocations.

Nous proposons dans ce chapitre de nous mettre dans un cas plus favorable, en analysant la déformation induite par indentation sphérique dans le monocristal de Cr_2AlC, à température ambiante. De ce fait, les rôles du joint de grain et de la température pourront être clarifiés dans le maclage de déformation. Avoir une grande plage de travail dans une même orientation, permettra aussi de vérifier la reproductibilité du phénomène, afin de voir si le maclage de déformation n'est activé que pour des cas isolés ou s'il est observé de façon systématique. De plus, la structure de déformation induite lors de la nanoindentation sera aussi caractérisée par microscopie électronique en transmission.

4.1.2. Choix de l'orientation du plan de base

L'échantillon monocristallin de Cr_2AlC étudié est sous la forme d'une plaquette (voir Figure 4-1a) orientée selon le plan de base. Cet échantillon a été synthétisé par croissance en solution sous haute température, présentée en Chapitre 1. L'échantillon a été enrobé de façon à pouvoir indenter sa tranche, *i.e.* dans une configuration telle que le plan de base soit perpendiculaire à la surface indentée. Cette configuration est celle qui est la plus défavorable au glissement basal et devrait permettre d'exacerber les autres mécanismes de déformation. Un plot en acier a été usiné afin de maintenir la plaquette de monocristal pour que la surface émergente soit perpendiculaire à (0001), montré en Figure 4-1b (1 et 2). La plage de travail ainsi révélée, après polissage, possède une surface d'environ 400-100 μm^2. L'orientation de l'échantillon a été contrôlée par EBSD et la surface est précisément à

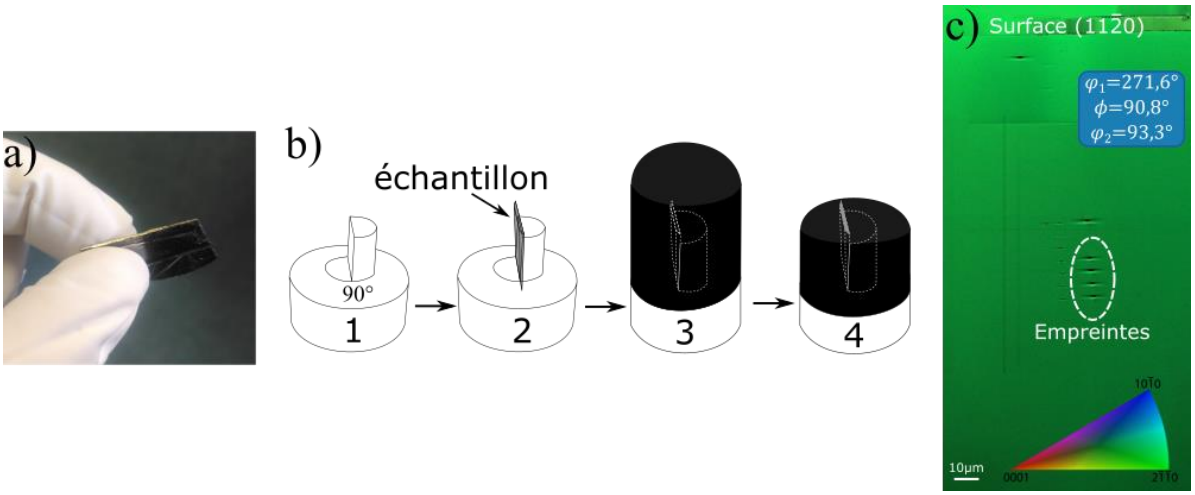


Figure 4-1: a) Plaquette de Cr_2AlC synthétisée par croissance en solution sous haute température. b) Différentes étapes de préparation des échantillons : usinage du plot (1), collage de l'échantillon (2), enrobage (3) et polissage (4). c) Cartographie EBSD avec le signal d'erreur de la surface du monocristal. Les angles d'Euler sont indiqués.

90,8° du plan de base, et donc proche d'une orientation de type $(11\bar{2}0)$ (à 3,3° près). La Figure 4-1c) est la cartographie d'orientation obtenue sur la surface par EBSD de la zone indentée, superposée à l'image d'indice de qualité. On observe distinctement que la zone est bien monocristalline. Les angles d'Euler correspondants ont aussi été reportés sur la Figure 4-1c).

4.2. Étude de la surface et du volume de déformation

4.2.1. Nanoindentation sphérique

Différents tests d'indentation sphérique, avec une pointe de rayon de 5,3 µm, ont été réalisés dans le monocristal de Cr_2AlC. À savoir de l'indentation « faible charge » réalisée pour une charge maximale de 9 mN et de l'indentation « forte charge » à 90 mN. Les résultats présentés pour l'indentation faible charge montreront les premiers stades de la plasticité. Quant à la forte charge, nous irons plus loin dans le développement des phénomènes plastiques et dans les mécanismes de déformation.

4.2.1.a) Faible charge

La Figure 4-2a) est une courbe d'indentation obtenue sur le Cr_2AlC monocristallin, pour une charge maximale de 9 mN. La loi de Hertz, caractérisant le régime théorique d'indentation élastique a été tracée sur la courbe en rouge, en utilisant la formule (*2-1*) définie en Chapitre 2. L'écart à la loi de Hertz, à partir de 1,4 mN, traduit le début de la plasticité. Par la suite, des sauts de déplacement (« pop-in ») sont visibles sur la courbe d'indentation, correspondant à des évènements plastiques soudains (Lorenz et al., 2003; Bradby et al., 2004; Morris et al., 2011).

La Figure 4-2b) est l'image AFM (image de topographie 3D en vue de dessus) de l'empreinte d'indentation dont la courbe est représentée en Figure 4-2a). Seules des lignes de glissements, rectilignes et parallèles à la grande direction de la surface, sont visibles. Ces dernières correspondent à l'émergence et à la prolongation de dislocations glissant dans le plan de base, mode de déformation classique des phases MAX. On peut noter que la longueur des lignes de glissement montre la grande mobilité des dislocations dans le plan de base. Ce glissement basal est probablement ici le seul mécanisme de déformation plastique qui est activé. En conséquence, une empreinte résiduelle est

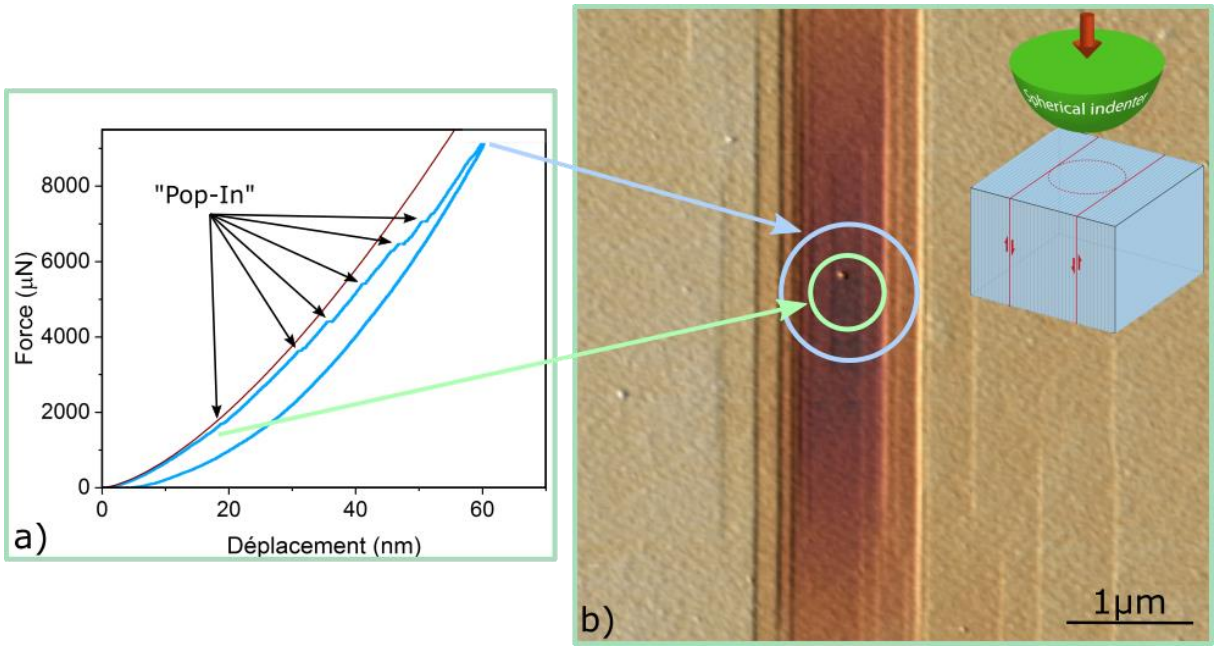


Figure 4-2 : a) Courbe d'indentation d'une empreinte sphérique indentée avec une charge de 9 mN sur le Cr_2AlC monocristallin. La courbe rouge représente la loi de Hertz. b) Image AFM de l'empreinte dont la courbe d'indentation se trouve en a).

visible mais elle ne correspond pas à la forme de l'indenteur. L'insert en Figure 4-2b) représente un schéma de la configuration de l'indenteur par rapport au monocristal.

Dans le cas du contact de Hertz (élastique), le rayon de contact de l'indenteur peut être calculé en fonction de la force appliquée. On peut ainsi déduire le rayon de contact lors du premier évènement plastique (représenté par le cercle vert sur la Figure 4-2b)). En observant, l'aire de contact sur l'image AFM, on peut voir que la grande majorité des lignes de glissement sont extérieures au cercle vert. De plus, même si nous ne sommes plus en contact de Hertz, il est possible d'estimer ce qu'aurait été le rayon de contact à charge maximale en régime élastique. Le cercle bleu correspond à cette aire de contact. Nous pouvons observer qu'il concorde avec les dernières lignes de glissement visibles sur la Figure 4-2b). Il est ainsi possible de conclure que les dislocations dans le plan de base sont activées en bordure de cercle de contact dans des plans adjacents à mesure que l'indenteur s'enfonce.

Nous sommes ici en présence des premiers stades de déformation plastique, avec une profondeur d'empreinte résiduelle de seulement 4 nm, pour un rayon d'indenteur de 5,3 µm. On s'attend inévitablement à ce que pour les stades de déformation plastique plus avancés, d'autres mécanismes entrent en jeux, afin d'accommoder la forme de l'indenteur.

4.2.1.b) Forte charge

La Figure 4-3 montre la courbe d'indentation ainsi que des images AFM d'une empreinte d'indentation (Emp3) réalisée avec un chargement de 90 mN. La courbe d'indentation force-déplacement, en Figure 4-3a), présente des évènements plastiques (« pop-in ») plus importants, que celle de l'empreinte faite à plus faible charge. Cela traduit une déformation plastique plus importante, avec environ 200 nm de profondeur résiduelle. La loi de Hertz est de nouveau représentée par la courbe rouge.

La Figure 4-3b) est une image de topographie 3D en vue de dessus de l'empreinte d'indentation. Des lignes de glissement de dislocations basales sont de nouveaux observables. Des fissures sont aussi présentes au niveau de l'empreinte d'indentation.

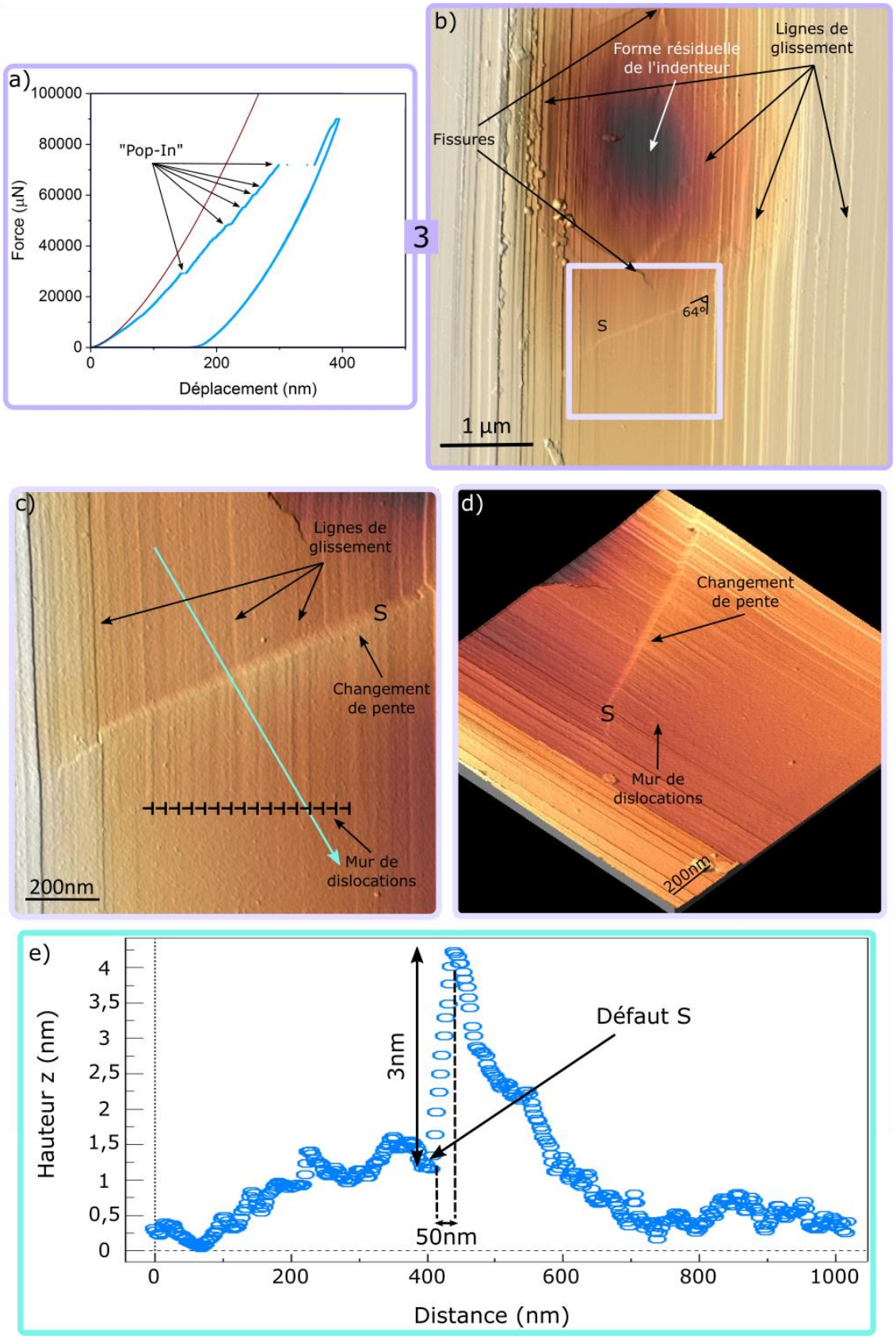


Figure 4-3 : a) Courbe d'indentation de l'empreinte n°3, réalisée dans le monocristal de Cr_2AlC. La courbe rouge représente la loi de Hertz. b) Image AFM de l'empreinte numéro 3. c) et d) Images AFM à plus fort grandissement d'un défaut à 65° des lignes de glissement sous l'empreinte d'indentation. La localisation de ce défaut est montrée par le carré violet clair en b). Un mur de dislocations est aussi représenté en c). e) Profil des hauteurs suivant la flèche bleue en c).

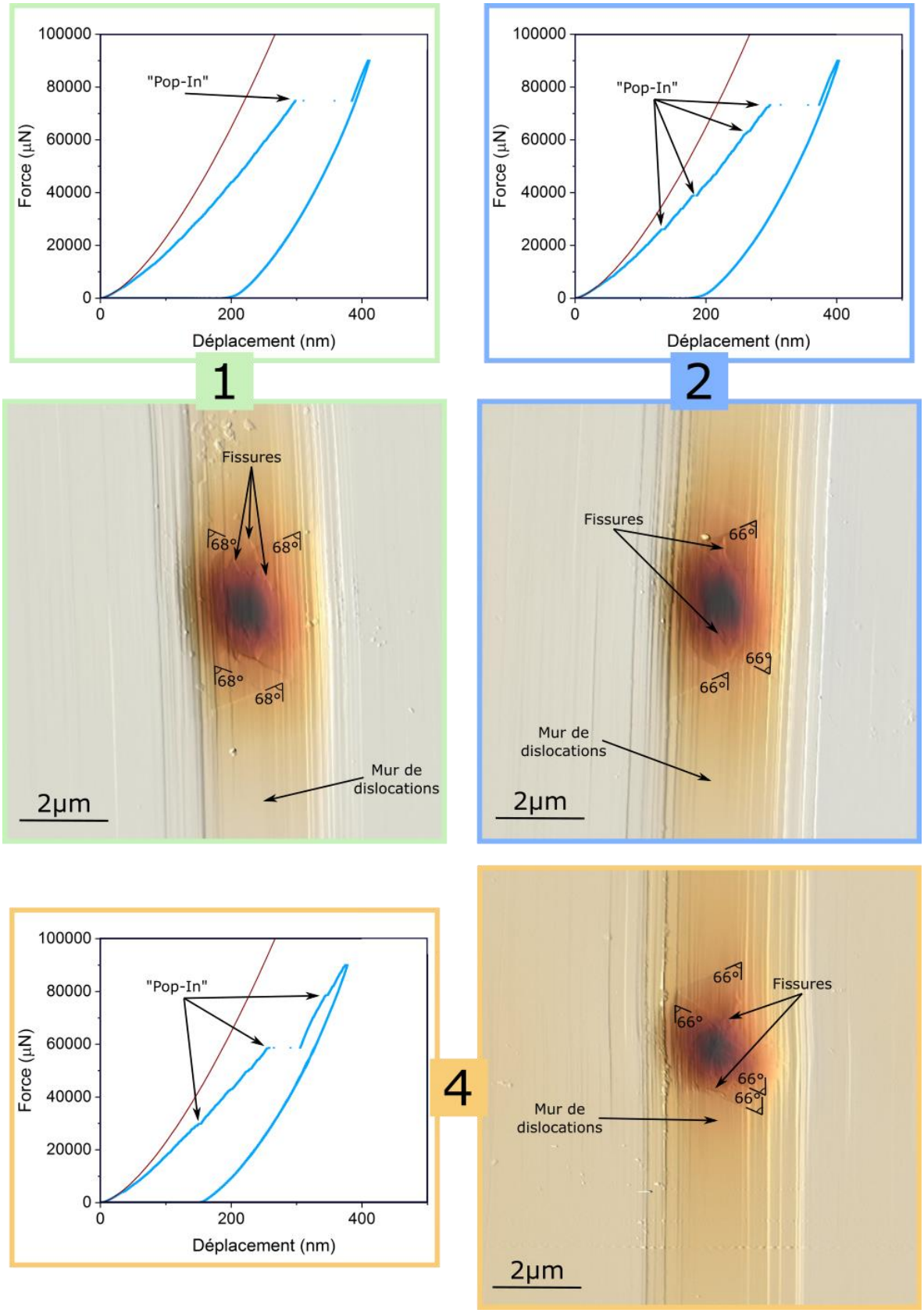


Figure 4-4 : Courbes d'indentation et images AFM de trois empreintes d'indentation sphérique réalisées dans les mêmes conditions dans le Cr_2AlC monocristallin. Les courbes rouges représentent la loi de Hertz. Les angles donnent l'orientation des défauts S par rapport aux lignes de glissement.

Dans le cas de l'indentation en forte charge, la forme sphérique de l'empreinte d'indentation est visible. Le carré violet clair sélectionne une zone de la surface, qui va maintenant être détaillée.

La Figure 4-3c) et la Figure 4-3d) présentent différentes images AFM de cette zone, à plus fort grandissement et dans des orientations différentes. Sur chacune de ces images, on observe qu'une grande partie des lignes de glissement s'arrêtent le long d'une même direction perpendiculaire à la trace du plan de base. Comme ces lignes correspondent à l'émergence et à la propagation des dislocations, le point d'arrêt d'une ligne de glissement matérialise le point d'émergence de la dislocation sous-jacente. Cet alignement de point d'arrêt caractérise ainsi un mur de dislocations (symbolisées en noir en Figure 4-3c)).

En plus du mur de dislocations, on observe une zone de changement de pente sur la surface, qui prend la forme d'un étroit fuseau orienté à 64° des lignes de glissement (voir Figure 4-3b)). La Figure 4-3e) est un profil des hauteurs suivant la flèche bleue représentée en Figure 4-3c). Cette zone présente un dénivelé d'environ 3 nm pour une largeur d'une cinquantaine de nanomètres et sur une longueur de l'ordre du micromètre. Cette structure sera décrite sous le terme de défaut S (pour surface) dans la suite du manuscrit. Nous pouvons aussi observer, sur la Figure 4-3c) et la Figure 4-3d), que les lignes de glissement le traversent. À l'intérieur de ce défaut, les lignes de glissement ont une orientation différente. Cette désorientation semble se faire de façon abrupte et sans gradient. Toutes ces constatations, au sujet du défaut S, font penser à du maclage de déformation.

La Figure 4-4 montre les courbes d'indentation et les images AFM de trois autres empreintes d'indentation (numéros 1, 2 et 4), réalisées aussi dans le monocristal de Cr_2AlC, dans les mêmes conditions que l'empreinte 3 (caractérisée en Figure 4-3). On retrouve les mêmes caractéristiques que pour l'empreinte précédente : lignes de glissement basales, fissures, murs de dislocations, mais surtout le défaut S (indiqués par les angles de désorientation) toujours à 64° des lignes de glissement du plan de base. La reproductibilité des expériences sur le monocristal de Cr_2AlC est ainsi mise en évidence.

4.2.2. Corrélation entre la surface et le volume de déformation

Une lame de microscopie a été extraite dans l'empreinte 3 afin de caractériser les défauts associés aux mécanismes de déformation présents dans le volume et en particulier le défaut S. La Figure 4-5a) est l'image AFM de l'empreinte 3, où la trace de la lame de microscopie extraite est représentée par le rectangle vert. Contrairement au Ti_2AlN, présenté au chapitre précédent, la lame a été réalisée parallèlement aux lignes de glissement et donc parallèlement au plan de base, mais toujours au centre de l'empreinte. Ce résultat est bien corroboré par le cliché de diffraction de la lame de microscopie réalisé sans inclinaison dans le MET (Figure 4-5b)).

La Figure 4-5c) montre la combinaison entre l'image AFM de la surface indentée et l'image MET du volume de déformation. L'image MET a été réalisée sans inclinaison de la lame. La combinaison des deux images permet de faire la corrélation entre les défauts vus en surface et dans le volume. Ainsi, la trace du défaut S en surface se prolonge dans le volume (à gauche de l'empreinte d'indentation) par un contraste fin orienté selon la direction $[\bar{1}100]$. Une structure complexe de dislocations est aussi visible sur la Figure 4-5c), ces dislocations semblent circonscrites dans un volume sous l'empreinte.

À gauche de l'image (en Figure 4-5c)), le monocristal ne présente qu'un unique défaut, que nous désignerons par la suite comme le défaut Échelle (L). Cette appellation lui a été donnée, car il est constitué de petits segments de dislocations, ressemblant à des barreaux, qui sont encadrés par de grandes dislocations, semblables aux montants d'une échelle. L'analyse détaillée de toutes ces configurations (défaut S, bandes orientées selon $[\bar{1}010]$, structure complexe de dislocations sous

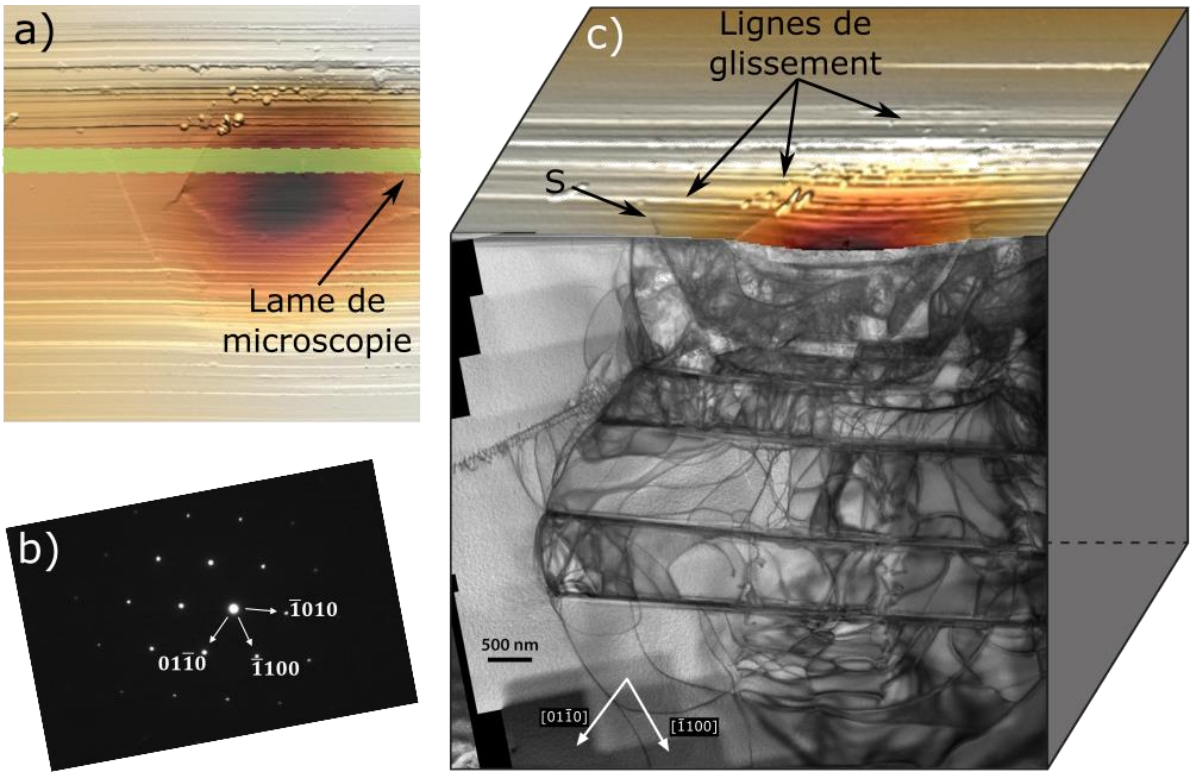


Figure 4-5 : a) Image AFM de l'empreinte numéro 3, la trace de la lame de microscopie est indiquée par le rectangle vert. b) Cliché de diffraction de l'image MET. c) Corrélation entre la surface d'indentation avec l'image AFM et le volume de déformation sous l'empreinte (image MET en champ clair).

l'empreinte et défaut L) sera effectuée dans la suite du chapitre par MET et grâce à la technique ACOM-ASTAR.

4.2.3. Mise en évidence du maclage de déformation dans Cr_2AlC

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le maclage de déformation est un mécanisme pouvant avoir lieu dans les phases MAX. Dans le Ti_2AlN, nous avons observé du maclage de type $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}1\}$. On se propose dans cette partie de vérifier l'hypothèse d'un maclage de déformation dans le monocristal de Cr_2AlC, indenté dans des conditions différentes (empreinte sphérique et température ambiante). On s'intéressera, en particulier, à caractériser le défaut S dont les traces en surface laissent penser à du maclage.

4.2.3.a) Analyse du maclage de déformation de famille {11-24}

Une expérience ACOM-ASTAR a été réalisée sur la lame de microscopie, montrée en Figure 4-5c). La Figure 4-6 montre une cartographie de désorientation dont la référence est prise par rapport à l'orientation initiale du monocristal. L'échelle des couleurs va de 0° à 50°. On peut observer que certains défauts isolés, ayant la forme de bandes, parallèles à la direction $[\bar{1}010]$ (notées H), présentent une très forte désorientation par rapport à l'orientation initiale du monocristal. Le défaut S possède lui aussi une désorientation élevée, similaires aux bandes. Par ailleurs, la zone située immédiatement sous l'empreinte présente également de fortes désorientations, mais dans une configuration plus complexe.

On s'intéresse aux quatre défauts (S, H4, H5 et H6) possédant une largeur suffisante pour pouvoir être analysés. Ces derniers présentent des angles de désorientation très voisins ayant pour valeurs 44°, 45°, 48° et 47°, par rapport à l'orientation initiale du monocristal.

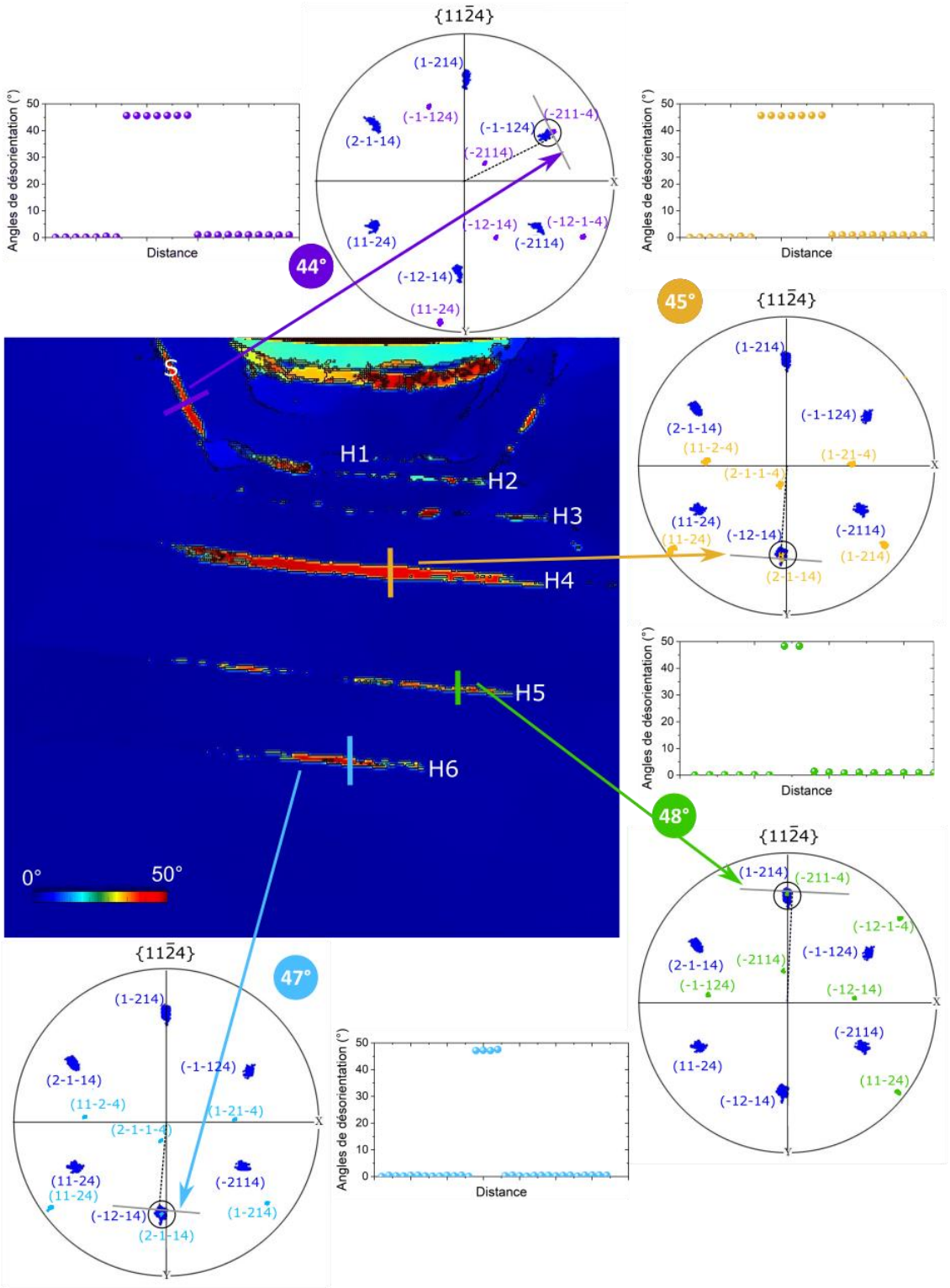


Figure 4-6 : Cartographie de désorientation dont la référence est prise par rapport à l'orientation initiale du monocristal. L'échelle des couleurs prend pour valeur 0°-50°. Les profils des angles de désorientation suivant les traits de couleurs sont donnés pour chacun des défauts désorientés. Les figures de pôles {11$\bar{2}$4} des défauts (en couleur) et du monocristal (bleu) sont mises en insert. Le pôle commun est entouré en noir, le joint de forte désorientation est représenté par le trait gris et sa trace par le trait noir en pointillés. Les flèches de couleur indiquent à quel joint de forte désorientation correspond chaque figure de pôle.

Famille de macle	Angle de désorientation pour le Cr_2AlC
$\{11\bar{2}1\}$	12,7°
$\{11\bar{2}2\}$	25,2°
$\{11\bar{2}4\}$	48,2°
$\{10\bar{1}1\}$	21,9°
$\{10\bar{1}2\}$	42,3°
$\{10\bar{1}3\}$	60,3°

Tableau 4-1 : Tableau des angles de désorientation pour différentes familles de macle dans Cr_2AlC.

Ces désorientations sont clairement visibles sur les profils d'angles de désorientation indiqués en Figure 4-6. Les désorientations sont abruptes et sans gradient.

Le Tableau 4-1 donne les angles de désorientation théoriques pour les différentes familles de macles d'une structure hexagonale, dans le cas du rapport $^{c}/_{a} = 4{,}48$ de la phase MAX Cr_2AlC. En s'appuyant sur les résultats du chapitre précédent, on pourrait s'attendre à obtenir du maclage selon les plans $\{11\bar{2}2\}$ ou $\{11\bar{2}1\}$. Les angles théoriques de désorientation pour ces familles dans Cr_2AlC sont respectivement 25,2° et 12,7°. Ils ne correspondent pas aux résultats trouvés en Figure 4-6. La famille de macle qui est en bon accord avec les angles obtenus avec la technique ACOM-ASTAR est celle de type $\{11\bar{2}4\}$, avec un angle théorique de désorientation de 48,2°.

Nous allons donc tester l'hypothèse d'un maclage $\{11\bar{2}4\}$ dans Cr_2AlC. La Figure 4-6 montre l'étude du maclage de déformation suivant les trois critères fournis par Mason *et al.*, comme réalisée en Chapitre 3 sur Ti_2AlN (Mason et al., 2002; Wright and Larsen, 2002). Pour rappel, les trois critères à vérifier sont :

- l'angle de désorientation entre le cristal maclé et le cristal parent,
- la normale K_1 commune aux deux cristaux,
- la trace du plan de maclage qui doit coïncider avec le joint de forte désorientation.

Nous venons de voir que le premier critère est vérifié.

Les figures de pôles $\{11\bar{2}4\}$ sont données pour chaque bandes H, ainsi que pour le défaut S en Figure 4-6. Dans chaque cas, on observe un pôle $(11\bar{2}4)$ commun entre le cristal non déformé (bleu) et la zone considérée. Toutefois, on peut observer que ce pôle commun n'est pas toujours le même. Pour deux des bandes (H4 et H6), le pôle commun est le $(\bar{1}2\bar{1}4)_m$, indexé par rapport à l'orientation initiale du monocristal. Pour la troisième bande (H5), le pôle commun est le $(1\bar{2}14)_m$. Quant au défaut S, il possède comme pôle commun le $(\bar{1}\bar{1}24)_m$.

La trace du joint du défaut (H ou S) avec le cristal non déformé est représenté par le trait gris sur les projections stéréographiques. On remarque que la trace du plan de maclage coïncide avec la trace du joint de forte désorientation (trait noir en pointillés).

Les trois critères ont été vérifiés pour du maclage de type $\{11\bar{2}4\}$. On peut en conclure que S, H4, H5 et H6 sont en relation d'orientation de maclage de famille $\{11\bar{2}4\}$ avec le monocristal et qu'ils sont des variants différents de la même famille de macle. Toutefois, il n'est pas surprenant de trouver cette famille de macle, car elle est un conjugué de la famille $\{11\bar{2}2\}$, ces deux familles possèdent le même cisaillement (Yoo, 1981).

Les quatre macles ainsi caractérisées possèdent une faible épaisseur par rapport à leur longueur. On peut aussi noter que ces macles sont isolées les unes par rapport aux autres et certaines d'entre elles se trouvent loin (à une dizaine de micromètres pour la plus éloignée) dans la profondeur sous l'empreinte de nanoindentation. Le cas présenté dans ce chapitre est différent de ce qui a été observé dans le Ti_2AlN. Dans ce cas, probablement en raison du champ de contrainte spécifique lié à l'indenteur Berkovich, mais aussi de la présence d'un joint de grain au voisinage de la zone indentée, on trouvait de nombreuses zones fortement désorientées les unes par rapport aux autres. Plusieurs ont pu être clairement identifiées comme des macles, mais la complexité de l'enchevêtrement des domaines sous l'empreinte n'a pas permis d'identifier chacun d'entre eux. Le cas du monocristal de Cr_2AlC s'avère donc beaucoup plus simple à étudier, dans la mesure où chaque zone maclée est séparée des autres.

Quoi qu'il en soit, ces observations dans Cr_2AlC confirment l'existence du maclage de déformation dans les phases MAX, y compris à température ambiante.

4.2.3.b) Retour sur le défaut S : couplage entre l'analyse de surface et de volume

La Figure 4-7 apporte différentes analyses et observations du défaut S. Comme vu précédemment, ce défaut S est une macle de déformation de famille $\{11\bar{2}4\}$. La combinaison entre l'image AFM (Figure 4-7a)) au niveau de la coupe transverse (représentée par le rectangle vert) et l'image MET (Figure 4-7b)), réalisée sans inclinaison de la lame, permet d'obtenir une information tridimensionnelle sur la macle. Le schéma en Figure 4-7c) met en évidence l'orientation de la macle dans la lame de microscopie. Pour faciliter la représentation, c'est le plan $(\bar{2}11\bar{4})$ qui a été représenté et non le plan $(\bar{2}114)$. Il permet d'observer que le plan coupe la surface $(1\bar{2}10)$ de l'échantillon à 63° de la trace du plan de base (vu aussi en Figure 4-7a)) et qu'il coupe aussi la lame de microscopie suivant une direction $[\bar{1}100]$, comme on le voit en Figure 4-7b). Le couplage AFM-MET montre ainsi que le défaut S est une plaquette longue et fine, orientée suivant le plan de maclage.

L'observation AFM de la surface a permis de mettre en évidence le défaut S ainsi qu'un mur de dislocations (voir Figure 4-7a)). Nous allons maintenant rechercher ce dernier dans le volume par MET. La lame de microscopie est réalisée dans le plan de base, ce qui n'est pas une configurable favorable pour l'observation de murs de dislocations. En effet, dans ce cas les électrons traversent la lame perpendiculairement au plan de base. On observe alors les dislocations superposées dans des plans (0001). Des images MET en weak beam ont ainsi été réalisées afin d'obtenir des contrastes fins sur les dislocations. Elles ont été faites avec différentes inclinaisons de la lame pour pouvoir mettre en évidence les dislocations. La Figure 4-7d) et la Figure 4-7e) ont été réalisées en utilisant respectivement $\vec{g} = \bar{2}110$ et $\vec{g} = 11\bar{2}0$. Ces images montrent les dislocations constituant le mur, représentées schématiquement sur l'image AFM.

La Figure 4-7f) est une cartographie de désorientation par rapport à la référence prise dans l'orientation initiale du monocristal. L'échelle des couleurs a pour intervalle 0°-5° afin d'observer le champ de désorientation induit par le mur de dislocations. Ce dernier est parfaitement identifiable. La Figure 4-7g) est un profil des angles de désorientation par rapport à l'origine, pris suivant la flèche rose de la Figure 4-7f). On observe que le mur de dislocations induit une désorientation d'environ 2°. Cet angle est du même ordre de grandeur que celui observé dans le Ti_2AlN, voir Figure 3-6.

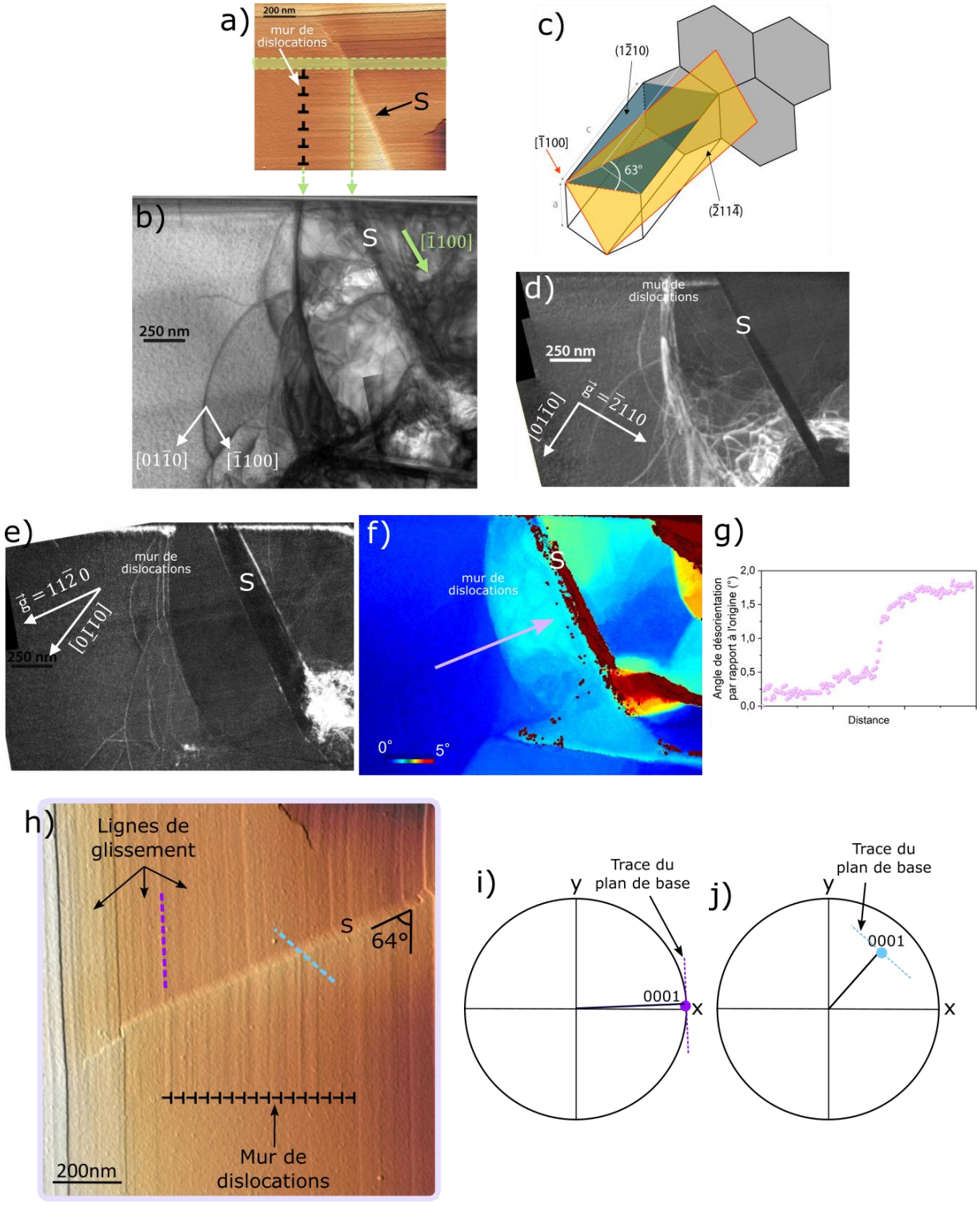


Figure 4-7 : Étude du défaut S et du mur de dislocations : a) Image AFM avec la trace de la lame de microscopie (en vert). b) Image MET en champ clair sans inclinaison de la lame et montrant la corrélation avec la surface. c) Schéma de la maille hexagonale où est représenté une macle $(\bar{2}11\bar{4})$ par rapport à la surface du monocristal et au plan de la lame de microscopie. d)-e) Images MET en weak beam réalisées respectivement avec $\vec{g} = \bar{2}110$ et $\vec{g} = 11\bar{2}0$. f) Cartographie de désorientation (0°-5°) avec la référence prise par rapport à l'orientation initiale du monocristal. g) Profil de désorientation par rapport à l'origine suivant la flèche rose en f). h) Image AFM de la surface d'indentation. i) Figure de pôles de la surface, réalisée par EBSD, où le pôle [0001] est indiqué. La trace (violet) des lignes de glissement en h) est reportée sur la figure de pôles. j) Figure de pôles ayant subi artificiellement une relation de maclage de type $\{11\bar{2}4\}$. Le pôle [0001] est indiqué. La trace (bleu) des lignes de glissement, qui traversent le défaut S, en h) est reportée sur la figure de pôles.

La Figure 4-7h) est une image AFM de la surface autour de l'empreinte 3 où le défaut S et le mur de dislocations sont identifiables. À partir des analyses EBSD préalablement réalisées sur la surface de l'échantillon (voir Figure 4-1c)), il est possible de déduire la désorientation théorique des plans (0001) induite par le maclage de type $\{11\bar{2}4\}$ et de la comparer à la désorientation observée sur les images AFM. La Figure 4-7i) et la Figure 4-7j) montrent la figure de pôles (0001) (issues des données EBSD de surface) et la figure de pôles (0001) calculée en ayant fait subir au cristal une rotation de 180° par rapport à la normale au plan $(11\bar{2}\bar{4})$, pour simuler la macle du défaut S. La direction des lignes de glissement observées à la surface (en violet) et dans le défaut S (en bleu) sont représentées sur les figures de pôles (0001). On peut noter que ces traces sont en parfait accord avec les directions attendues dans le cristal initial et dans la macle S. La réorientation des lignes de glissement à l'intérieur du défaut S est vérifiée et correspond bien à la direction du plan de base dans la macle.

La Figure 4-7 montre que les résultats des expériences ACOM-ASTAR et EBSD concordent. Par ailleurs, elle permet aussi de caractériser parfaitement la nature du défaut S de façon tridimensionnelle, ainsi qu'un mur de dislocations. Cette analyse a été réalisée en surface par AFM et EBSD et par coupe transverse en MET et ACOM-ASTAR. Toutes ces techniques sont complémentaires et permettent d'établir solidement que le défaut S correspond à un maclage de type $\{11\bar{2}4\}$.

La Figure 4-8 montre un schéma récapitulatif de la configuration des différents variants de macles de type $\{11\bar{2}4\}$ dans la lame de microscopie.

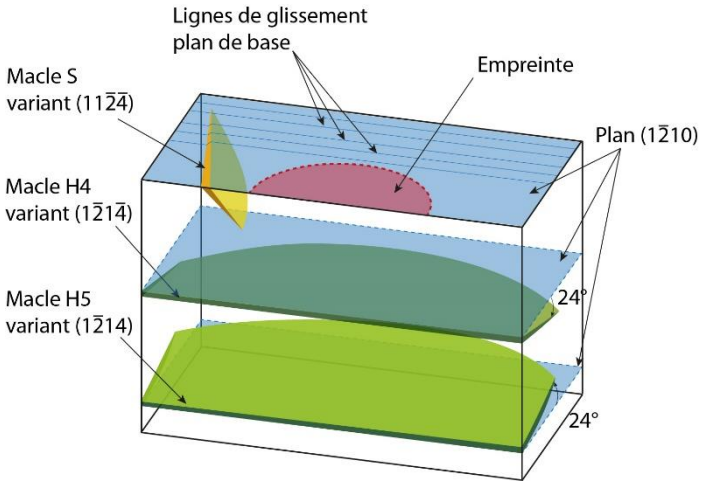


Figure 4-8 : Schéma 3D de la configuration des macles de type $\{11\bar{2}4\}$ dans la lame de microscopie.

4.3. Analyse de la structure de dislocations

4.3.1. Caractérisation globale

La Figure 4-9a) et la Figure 4-9b) sont des images MET de la lame de microscopie réalisées suivant des conditions de diffraction différentes. Les différentes macles, caractérisées précédemment sont indiquées sur les figures, tout comme le défaut Échelle (L). On observe très clairement la structure délimitée de la zone plastique, qui est encadrée par des dislocations. Seul le défaut L sort de la zone plastique pour se propager dans la zone non déformée. Différentes zones (A, B, C et D) sont sélectionnées sur la Figure 4-9b). La zone A correspond à la zone directement sous l'empreinte où la

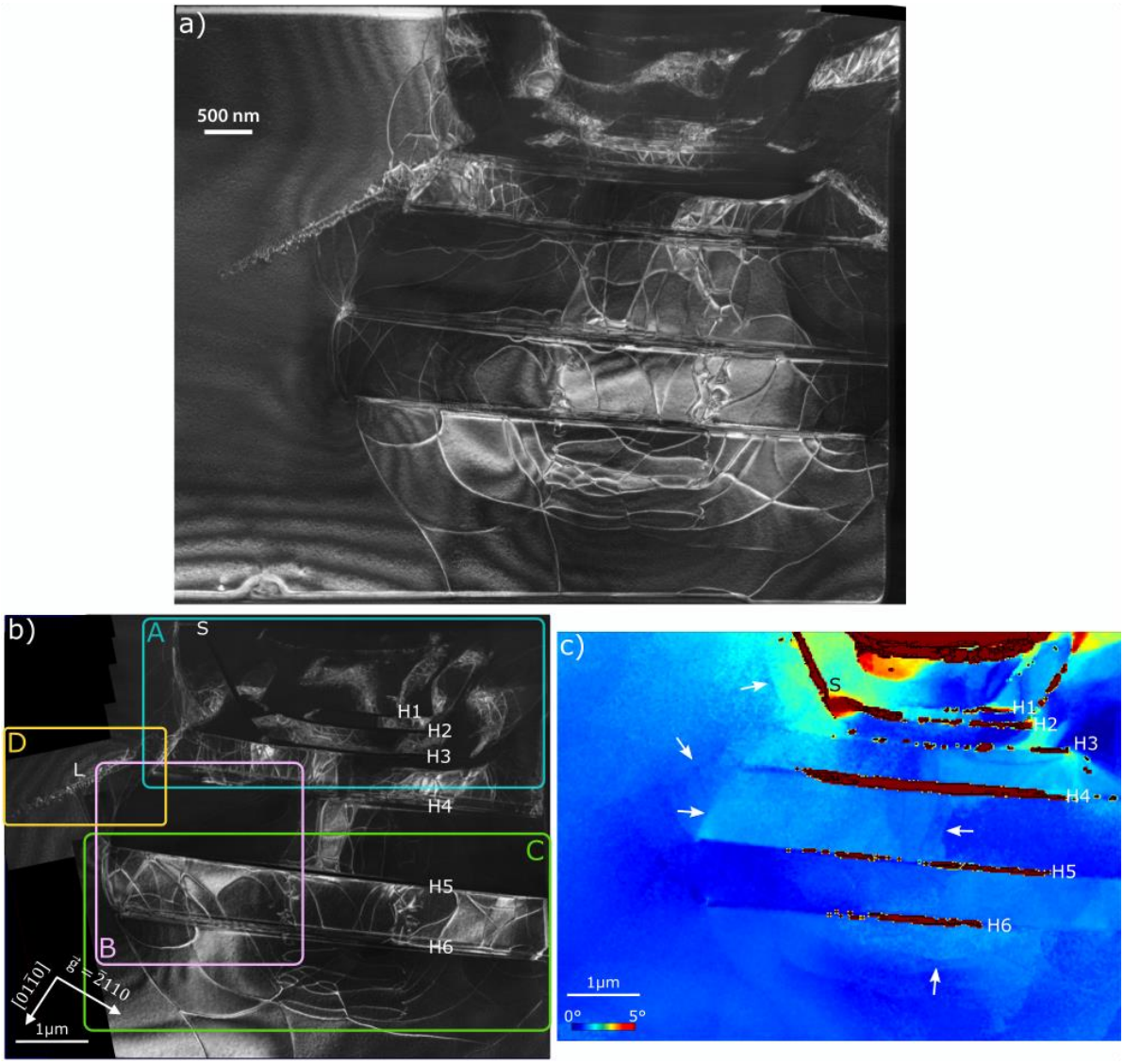


Figure 4-9 : a) Image MET réalisée en weak beam globale de la lame de microscopie. b) Image MET réalisée en weak beam suivant $\vec{g} = \bar{2}110$ de la lame de microscopie. c) Cartographie de désorientation globale avec la référence prise dans l'orientation initiale du monocristal. L'échelle des couleurs a pour intervalle 0°-5°. Les noms des différents défauts ont été annotés sur les deux images. Les flèches blanches montrent des sous-joints de faible désorientation.

densité de dislocations est très grande. Les zones B et C correspondent aux zones où les densités de dislocations sont moins importantes. Ces deux dernières zones permettent d'observer les interactions entre macles et dislocations. Enfin la zone D correspond au défaut L, se propageant dans la zone non déformée. Ces zones vont être caractérisées plus en détail dans la suite du manuscrit.

La Figure 4-9c) est une cartographie de désorientation (référence prise par rapport à l'orientation initiale du monocristal) dont l'échelle des couleurs va de 0° à 5°. On peut observer des sous-joints de faible désorientation, représentés par les flèches blanches sur la Figure 4-9c). Cette configuration rappelle le chapitre précédent où les macles cohabitaient avec des structures de dislocations.

4.3.2. Zone A

La Figure 4-10 est une image MET réalisée en champ clair sans inclinaison de la lame de la zone A sélectionnée en Figure 4-9b). Dans cette configuration, la lame de microscopie est orientée parallèlement au plan (0001). La zone observée est juste sous l'empreinte d'indentation, celle-ci est donc très déformée. Les dislocations sont trop nombreuses pour être dénombrées et analysées

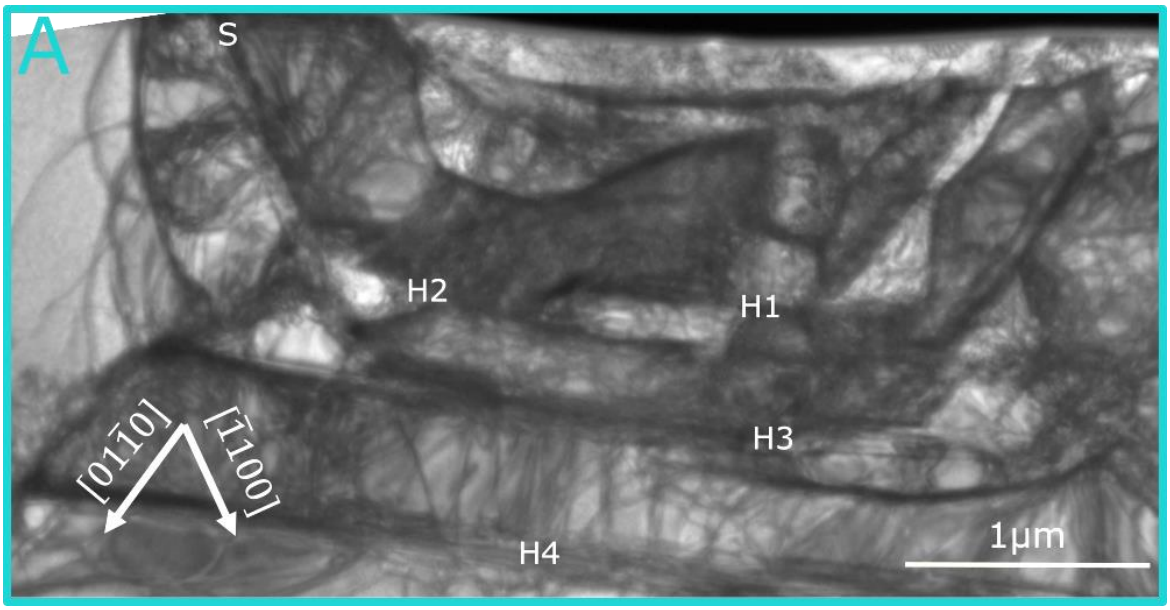


Figure 4-10 : Image MET réalisée en champ clair de la zone A, représentée en Figure 4-9b).

individuellement. Classiquement, sous une empreinte de nanoindentation, la zone juste sous le contact présente de très forte densité de dislocations et est rarement caractérisable en MET. On peut observer néanmoins les macles de déformation (S, H1, H2, et H3).

4.3.3. Zones B et C

La Figure 4-11 montre différentes images MET, des zones B et C définies précédemment en Figure 4-9b), réalisées suivant des conditions de diffraction différentes. La Figure 4-11a) est un champ clair de la zone B ($\vec{g} = \bar{1}10\bar{3}$), montrant les macles H4, H5 et H6. Dans ces conditions d'observation, la lame subit une rotation de plusieurs dizaines de degrés et l'observation ne se fait plus selon la direction $[0001]$. Dans cette configuration, les différents variants de macle $\{11\bar{2}4\}$ ne présentent plus le même angle d'inclinaison par rapport au faisceau d'électrons. La projection des macles H4 et H6, correspondant au même variant, sont moins épaisses que celle de la macle H5. Dans tous les cas, dans l'épaisseur de la lame de microscopie, il y a superposition de la macle et du cristal parent. Cette configuration entraîne l'observation de franges de Moiré à l'intérieur de la macle H5. Le défaut L est aussi reconnaissable sur le côté gauche de l'image.

La Figure 4-11b) montre la configuration des dislocations au niveau des macles H5 et H6. Les longues dislocations présentes sur cette image MET se situent très probablement dans le plan de base. Aucune extinction des dislocations n'a été observée pour les différents $\vec{g}$ de famille $\langle 11\bar{2}0\rangle$ utilisés. Les contrastes ainsi observés sont bien cohérents avec des vecteurs de Burgers classique des phases MAX, *i.e.* $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle$. De plus, on peut observer des interactions entre les dislocations, sous H6. Ces dernières correspondent aux interactions du type $\overrightarrow{b_1} + \overrightarrow{b_2} = \overrightarrow{b_3}$ donnant naissance à un réseau de dislocations. Ce type de réseau a déjà été observé dans les phases MAX (Zhang et al., 2016, 2020; Drouelle et al., 2017).

La Figure 4-11c), la Figure 4-11d) et la Figure 4-11e) présentent des interactions ayant lieu entre les dislocations et les macles. Deux décrochements (indiqués par les flèches blanches sur la Figure 4-11c) et sur la Figure 4-11d)) en bord de la macle H5 sont visibles. Les dislocations semblent s'aligner le long du joint de macle. Sur la Figure 4-11e), on remarque de nouveau une tendance à l'alignement des dislocations sur le joint de macle. En Figure 4-11a), on peut observer que les dislocations encadrant la

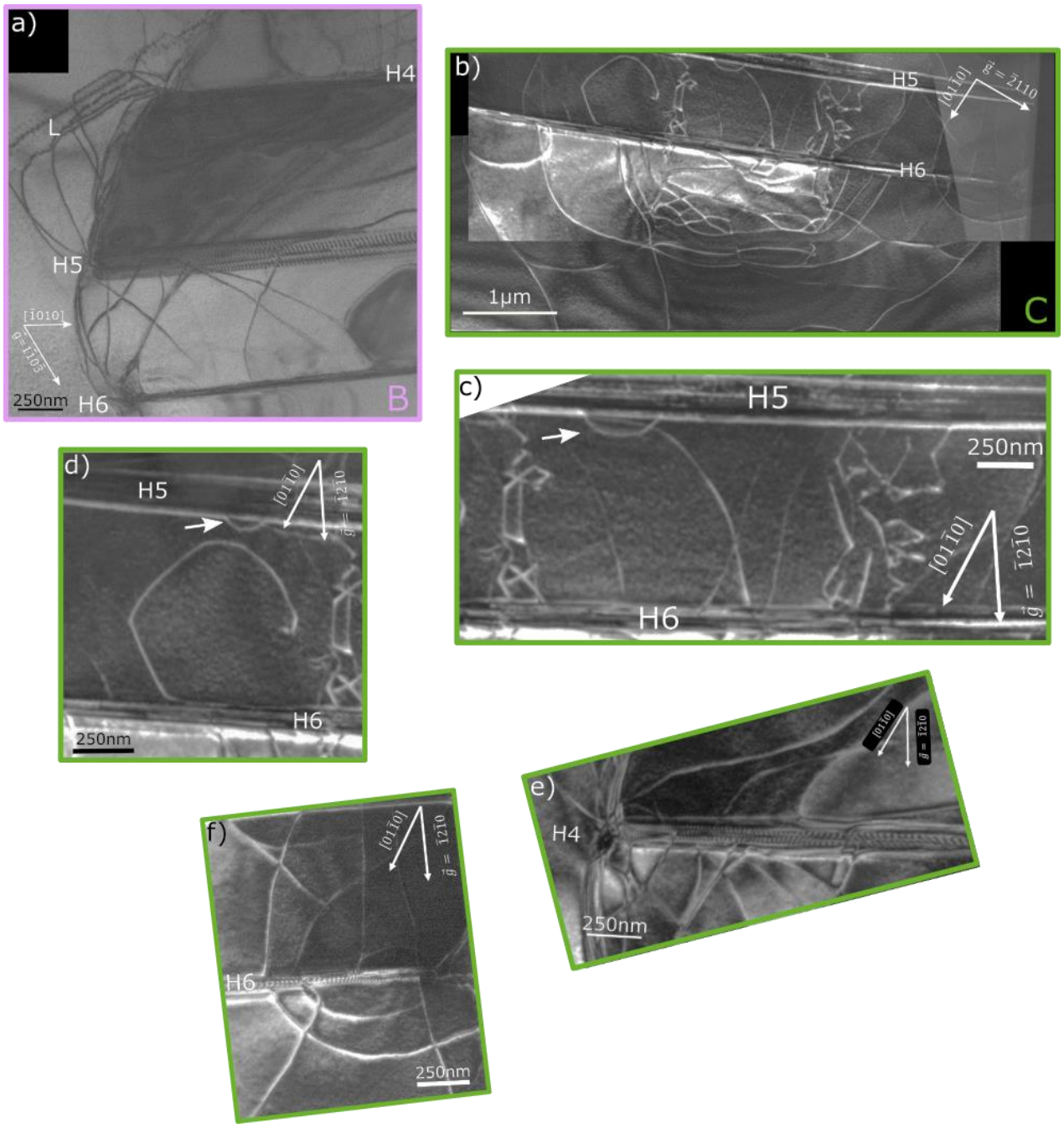


Figure 4-11 : Images MET de deux différentes zones définies en Figure 4-9b) : a) zone B, b)-f) : zone C ; montrant des structures de dislocations et des interactions entre dislocations et dislocations-macles. Les flèches blanches indiquent le décrochement d'une dislocation le long du joint de macle.

zone plastique sont arrangées sous forme de murs et semblent être épinglées en bout de macles. La Figure 4-11d) montre une autre dislocation, unique dans la zone plastique, possédant un caractère facetté. Cette dernière semble sortir du joint de macle. On peut ainsi se demander si les dislocations sont absorbées, lors de leurs propagations dans le monocristal, au niveau du joint de macle ou si elles sont générées autour de celui-ci.

La Figure 4-11f) montre une ou des dislocations en forme de spirale interagissant avec la macle H6. On observe une « continuité » de la dislocation de part et d'autre de la macle. Cette configuration amène une nouvelle question quant à l'interaction entre les dislocations et les macles. Est-ce que les dislocations traversent les macles ? Avec l'étude réalisée en MET il n'est pas possible de conclure, ni

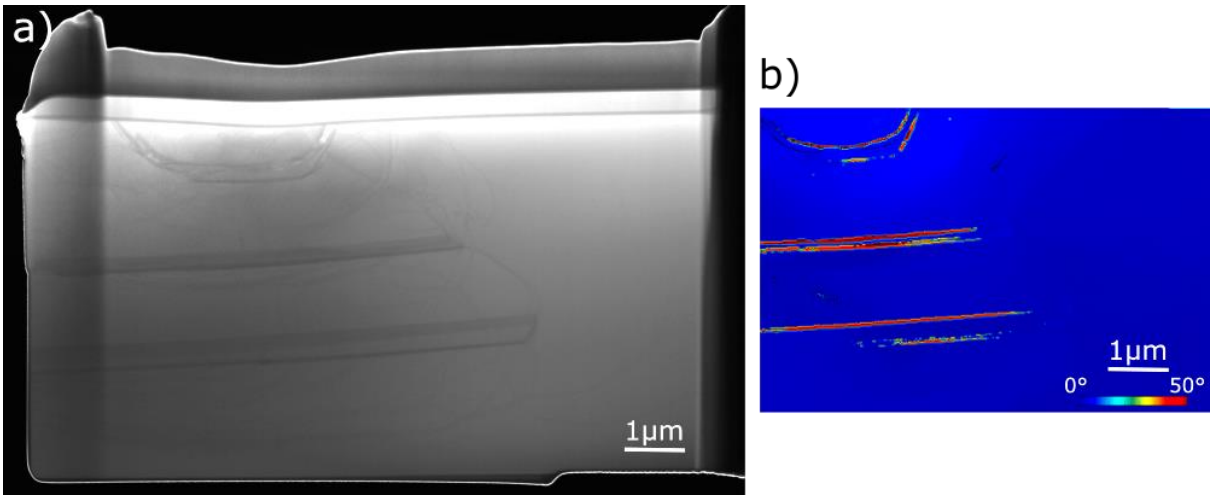


Figure 4-12 : a) Image STEM et b) cartographie de désorientation avec la référence prise par rapport à l'orientation initiale du monocristal, de la lame de microscopie extraite dans l'empreinte 2.

d'apporter de résultats plus explicites, sur l'interaction entre les macles et les dislocations. Il est cependant possible d'établir le fait que les interactions entre dislocations et macles sont nombreuses et que macles et dislocations semblent s'arrêter sur une frontière commune délimitant ainsi un volume de déformation sous l'empreinte.

Une dernière structure de dislocations peut aussi être observée sur la Figure 4-11c). Les dislocations sont arrangées sous forme « colonnaire » perpendiculairement, dans cette orientation, aux macles H5 et H6. Ces dislocations possèdent des segments courts et interagissent les unes avec les autres. Les segments courts, dans la lame, suggèrent qu'elles ne se propagent pas dans le plan (0001).

Pour rappel, quatre empreintes d'indentation ont été réalisées, dans les mêmes conditions, sur le monocristal de Cr_2AlC, voir Figure 4-4. Trois lames de microscopie ont été extraites dans les mêmes conditions : parallèlement au plan de base. Les observations préliminaires par STEM et ACOM-ASTAR, de l'empreinte 2 présentées en Figure 4-12, montrent des structures similaires à l'empreinte 3 décrite dans cette partie. Il en va de même pour l'empreinte 4. On peut ainsi observer la bonne reproductibilité entre les différentes expériences.

4.3.4. Étude des analyses d'une lame de microscopie à 15° du plan de base

Une quatrième lame de microscopie a été réalisée à 15° des lignes de glissement, afin de caractériser aussi la déformation présente dans les empilements, loin de l'empreinte. C'est cette dernière lame que nous allons maintenant étudier.

La Figure 4-13a) montre l'image AFM (image de topographie 3D en vue de dessus) de l'empreinte 1. Le rectangle bleu indique l'emplacement de la lame de microscopie. On voit que dans cette géométrie, la lame coupe de longues lignes de glissement extérieures à l'empreinte.

La Figure 4-13b) est une combinaison entre l'image AFM et l'image MET réalisée en weak beam suivant $\vec{g} = 11\bar{2}0$. On observe de nouveau une zone très déformée sous l'empreinte, ainsi que des zones moins déformées contenant des dislocations, observable individuellement et s'étendant à plusieurs microns sous l'empreinte.

On retrouve les bandes H correspondant à du maclage, notées H' sur la Figure 4-13b). Dans le cas de cette lame de microscopie, ces bandes ne sont plus parallèles entre elles. En effet, les défauts H

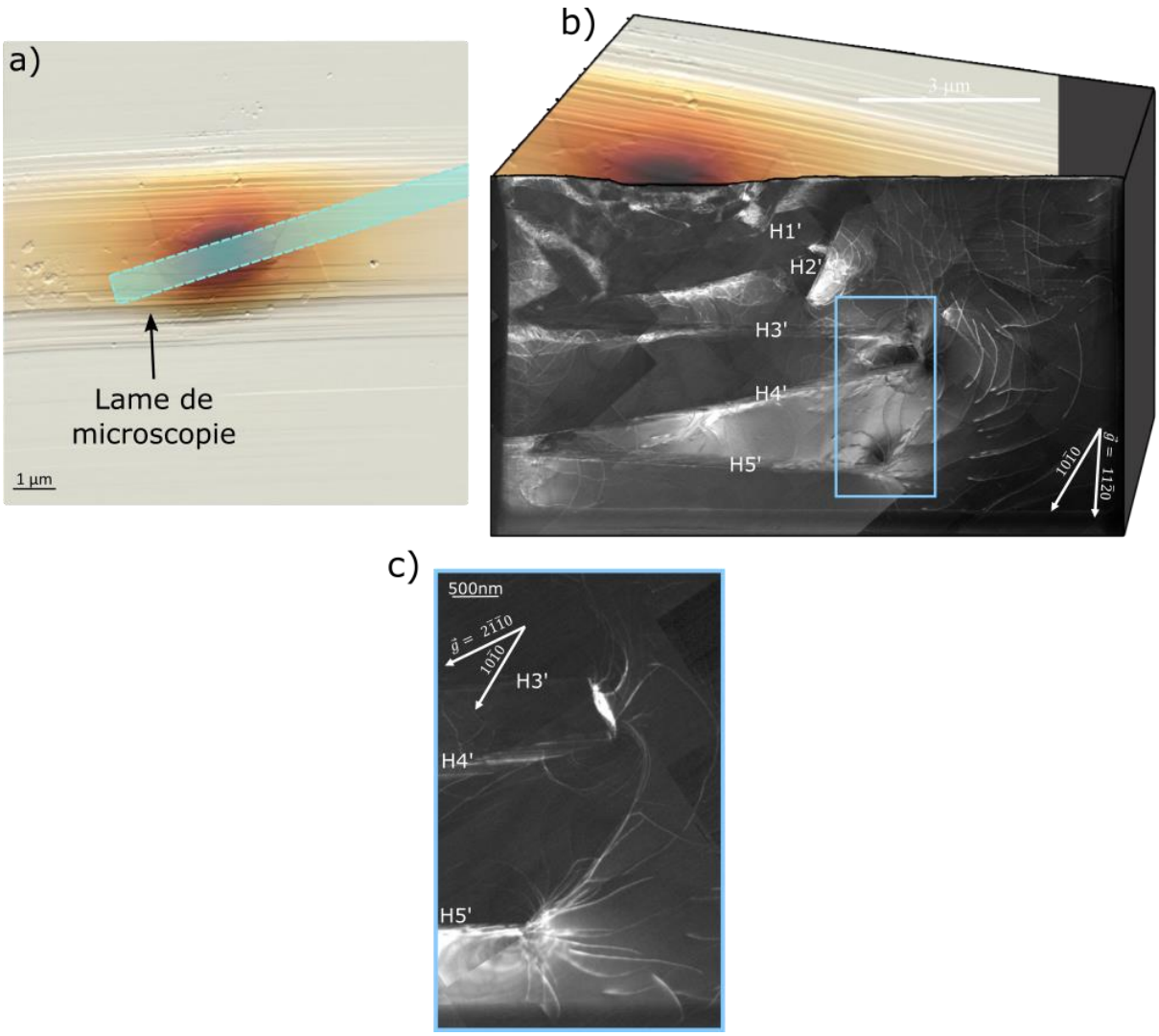


Figure 4-13 : a) Image AFM de l'empreinte 1. Le rectangle bleu correspond à la trace de la lame de microscopie, prélevée à 15° des lignes de glissement. b) Combinaison entre l'image AFM et l'image MET de volume réalisée en weak beam suivant $\vec{g} = 11\bar{2}0$. c) Image MET en weak beam suivant $\vec{g} = 2\bar{1}\bar{1}0$ de la zone selectionnée en b) par le rectangle bleu.

correspondent à deux variants différents de macles $\{11\bar{2}4\}$. La lame n'étant plus orientée selon le plan de base, ces deux variants se projettent dans deux directions différentes, par exemple H3' et H4'.

À l'extrémité de ces macles, on retrouve l'émergence de dislocations, comparable à ce qui est observé en Figure 4-11a). De nombreuses interactions entre macles et dislocations sont aussi observables dans cette lame de microscopie, comme le montre la Figure 4-13c). Cette figure correspond à la zone sélectionnée en bleu sur la Figure 4-13b), dans des conditions d'orientations différentes.

La direction de coupe de la lame donne accès à la structure de dislocations qui n'était pas accessible dans les lames coupées selon le plan de base et dans le plan médiateur de l'empreinte. Ainsi, dans la zone à droite de l'empreinte, on observe les dislocations correspondant aux lignes de glissement tangentes à l'empreinte sur l'image AFM. Sur la Figure 4-13b), on retrouve la corrélation entre les lignes de glissement observées en surface et les dislocations dans le volume.

Ainsi la déformation induite par la nanoindentation présente les mêmes caractéristiques que pour l'empreinte 3, les différences étant uniquement liées à l'orientation de l'extraction de la lame de microscopie.

4.3.5. Étude du défaut Échelle (L) : zone D

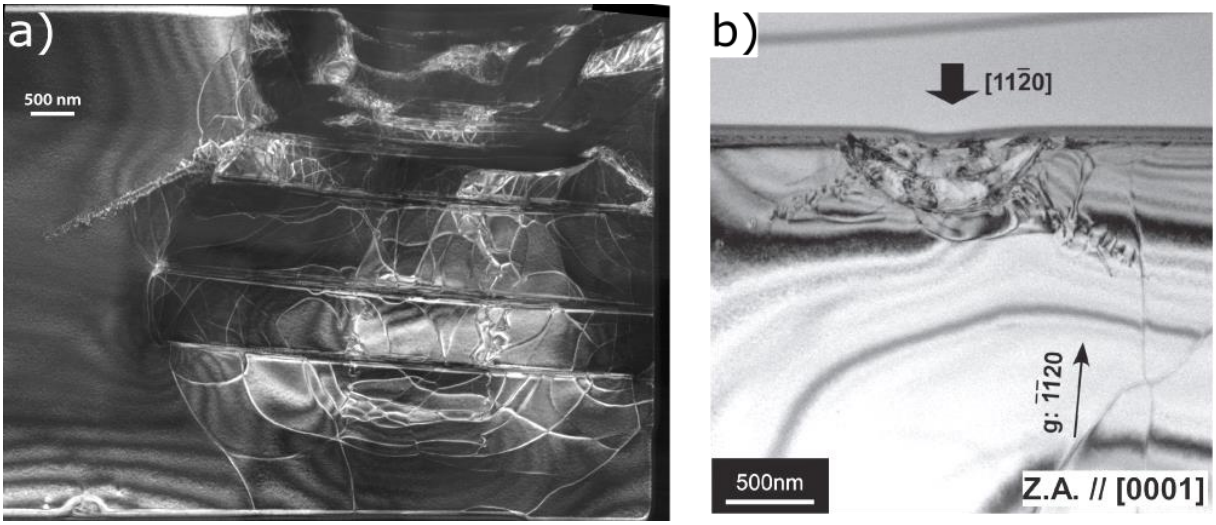


Figure 4-14 : a) Image MET de la structure globale de la déformation induite lors de l'indentation de l'empreinte 3. b) Étude du volume de déformation induite par indentation Berkovich dans la phase MAX Ti_2AlC (Wada et al., 2018).

Le défaut Échelle, que nous allons étudier ici, a également été rapporté très récemment dans la littérature par Wada *et al.* autour d'indentations réalisées dans la phase MAX Ti_2AlC et dans des conditions d'orientation similaires (Wada et al., 2018).

La Figure 4-14a) est l'image MET de la structure globale de déformation induite lors de l'indentation de l'empreinte 3, déjà présentée en Figure 4-9. La Figure 4-14b) montre une image MET en champ clair, observée par Wada *et al.*, lors de l'indentation du Ti_2AlC avec une pointe Berkovich pour une charge de 10 mN (Wada et al., 2018). La lame de microscopie extraite est perpendiculaire aux lignes de glissement observables en surface. Wada *et al.* observent une structure globale caractérisée par des bandes sombres, incurvées séparant des zones où les dislocations se propagent. Ils observent également deux défauts, qui se propagent de part et d'autre de la structure de dislocations (voir Figure 4-14b)). Ces deux défauts sont très comparables au défaut Échelle (L) observé dans ici dans la phase MAX Cr_2AlC. Après une étude MET sur les contrastes de ce défaut, Wada *et al.* proposent que le plan du défaut est le $(\bar{1}2\bar{1}6)$ et que les dislocations possèdent un vecteur de Burgers $[1\bar{2}11]$. Il est à noter toutefois que les auteurs n'ont pu effectuer toutes les observations nécessaires pour valider ces hypothèses.

Les conditions expérimentales de l'étude menée ici sur l'empreinte 3 dans Cr_2AlC sont plus favorables pour caractériser en détail la structure du défaut L. Nous proposons dans cette partie, d'analyser la structure de dislocations composant le défaut L.

4.3.5.a) Description globale

La Figure 4-15a) est une image MET réalisée sans inclinaison de la lame et obtenue en axe de zone, du défaut L. On observe que ce défaut est constitué de nombreuses dislocations, qui se présentent sous différentes géométries. On distingue deux types de dislocations, les dislocations D et B. D'une part, les dislocations de type D possèdent de longs segments sur la Figure 4-15a), ce qui suggère fortement qu'elles se trouvent dans le plan de base. De plus, elles émergent des murs pour interagir avec les dislocations de type B. D'autre part, ces dernières possèdent de courts segments, suggérant cette fois qu'elles ne se situent pas dans le plan de base. Une cinquantaine de dislocations B peuvent être dénombrées. La Figure 4-15b) est un schéma, donné en première approche, de la configuration des

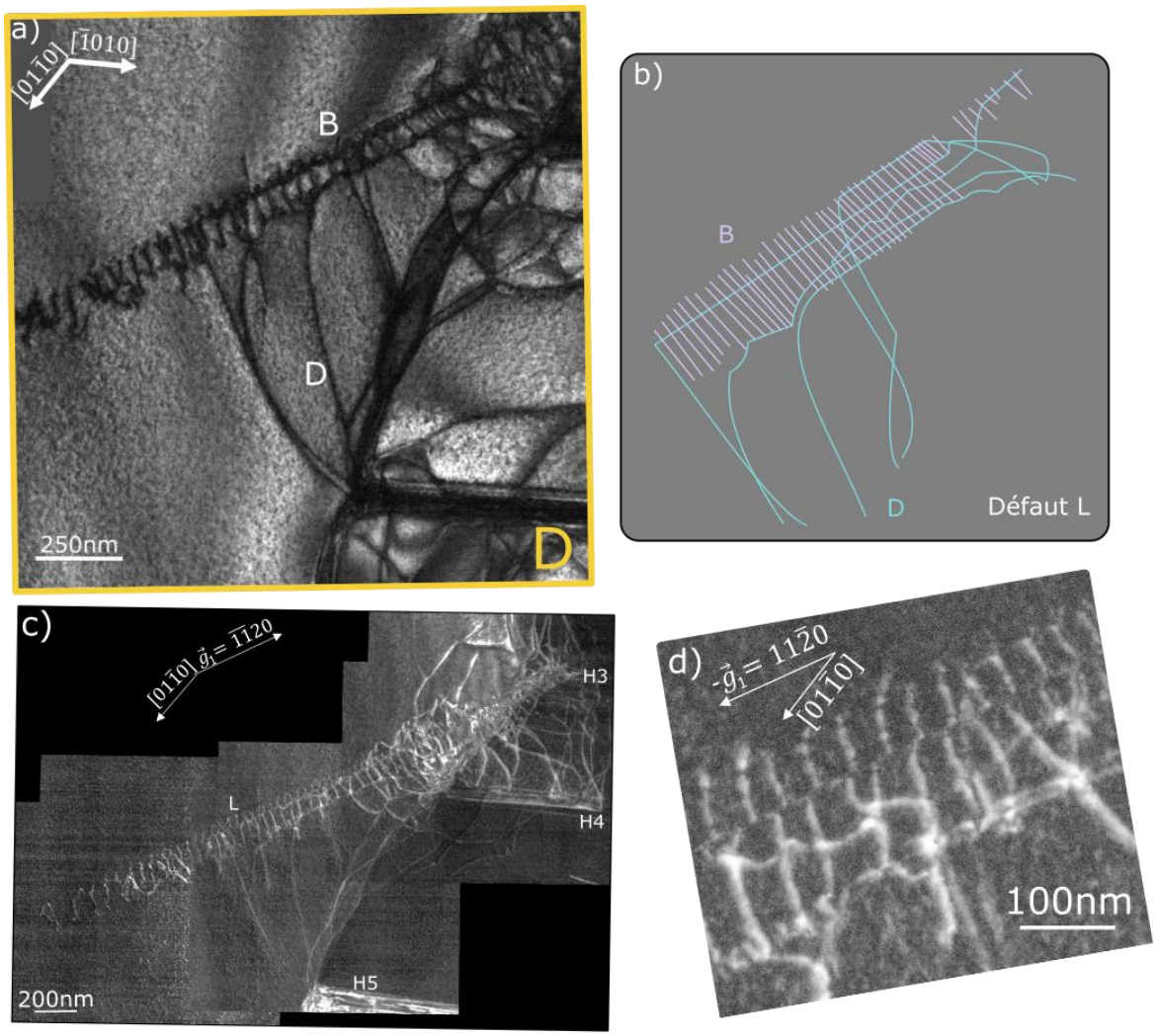


Figure 4-15 :a) Image MET réalisée, sans inclinaison de la lame, du défaut Échelle, noté L. Cette zone est sélectionnée par la zone D montrée en Figure 4-9. b) Schéma expliquant, en première approche, la configuration du défaut Échelle. c) Image MET réalisée en weak beam suivant $\overrightarrow{g_1} = \bar{1}\bar{1}20$ du défaut L. d) Image MET réalisée en weak beam suivant $-\overrightarrow{g_1} = 11\bar{2}0$, à plus grand grandissement, montrant des barreaux (dislocations B) du défaut L.

différentes dislocations dans le défaut L. Nous proposons ci-après une analyse détaillée de cette configuration originale.

La Figure 4-15c) est une image MET réalisée en weak beam suivant $\overrightarrow{g_1} = \bar{1}\bar{1}20$ du défaut L, avec pour tilt 14,5° en x et 7° en y. Sur cette micrographie, on peut observer l'émergence du défaut L. Les dislocations de type D émergent des murs entre les bandes H3-H4 et H4-H5.

La Figure 4-15d) est une image MET en weak beam, réalisée en utilisant comme tilt -9° en x et -2° en y, suivant $-\overrightarrow{g_1}$. Sur ce zoom, on observe également les dislocations B, possèdant deux segments décalés parallèlement.

4.3.5.b) Caractérisation des vecteurs de Burgers des dislocations

Nous proposons dans cette partie de définir les vecteurs de Burgers des dislocations de types B et D en fonction des conditions d'extinction. Les dislocations ont été observées avec $\overrightarrow{g_1} = \bar{1}\bar{1}20$, $-\overrightarrow{g_1} = 11\bar{2}0$, $\overrightarrow{g_2} = \bar{1}2\bar{1}0$, $-\overrightarrow{g_2} = 1\bar{2}10$, $\overrightarrow{g_3} = \bar{2}110$, $-\overrightarrow{g_3} = 2\bar{1}\bar{1}0$, $\overrightarrow{g_4} = \bar{1}103$, $\overrightarrow{g_5} = \bar{1}10\bar{3}$, $\overrightarrow{g_6} = 01\bar{1}3$ et

	hkil	D1	D2	D3	D4	D5	B
$\overrightarrow{\mathbf{g_1}}$	$\bar{1}\bar{1}20$	×	×	×	×	×	×
$-\overrightarrow{\mathbf{g_1}}$	$11\bar{2}0$	×	×	×	×	×	×
$\overrightarrow{\mathbf{g_2}}$	$\bar{1}2\bar{1}0$	×	×	×	×	×	×
$-\overrightarrow{\mathbf{g_2}}$	$1\bar{2}10$	×	×	×	×	×	×
$\overrightarrow{\mathbf{g_3}}$	$\bar{2}110$	×	×	×	×	×	×
$-\overrightarrow{\mathbf{g_3}}$	$2\bar{1}\bar{1}0$	×	×	×	×	×	×
$\overrightarrow{\mathbf{g_4}}$	$\bar{1}103$	×	×	×	×	×	
$\overrightarrow{\mathbf{g_5}}$	$\bar{1}10\bar{3}$	×	×	×	×	×	
$\overrightarrow{\mathbf{g_6}}$	$01\bar{1}3$		×			×	×
$\overrightarrow{\mathbf{g_7}}$	$01\bar{1}\bar{3}$		×			×	×
$\overrightarrow{\mathbf{b_1}}$	$\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$						✓
$\overrightarrow{\mathbf{b_2}}$	$\frac{1}{3}[\bar{2}110]$	✓		✓	✓		
$\overrightarrow{\mathbf{b_3}}$	$\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$		✓			✓	

Tableau 4-2 : Tableau indiquant les différentes extinctions des dislocations en fonction des g utilisés. Le symbole × indique que les dislocations sont visibles. Les vecteurs de Burgers des dislocations sont indiqués par ✓.

$\overrightarrow{g_7} = 01\bar{1}\bar{3}$. Les $\vec{g}$ de type $\langle 1\bar{1}03\rangle$ peuvent conduire à des extinctions des vecteurs de Burgers classiques des phases MAX ($\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle$), quand les $\vec{g}$ de type $\langle 11\bar{2}0\rangle$ ne les éteignent pas. Les dislocations ont été indexées D1, D2, D3, D4, D5 et B (Figure 4-16a)). Le Tableau 4-2 répertorie toutes les extinctions en fonction des $\vec{g}$ accessibles. La croix indique les conditions où les dislocations sont visibles.

Les vecteurs $\vec{g}$ de famille $\langle 11\bar{2}0\rangle$ n'amènent aucune extinction sur les différentes dislocations constituant le défaut L, ce qui est cohérent avec les vecteurs de Burgers de type $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle$.

La Figure 4-16 présente l'étude des contrastes obtenus avec $\overrightarrow{g_4}$, $\overrightarrow{g_5}$, $\overrightarrow{g_6}$ et $\overrightarrow{g_7}$. Les dislocations de type B sont éteintes suivant $\overrightarrow{g_4}$ et $\overrightarrow{g_5}$ (Figure 4-16a) et Figure 4-16b)). Tous les segments B ont les mêmes contrastes, uniquement des contrastes résiduels sont observables. Les dislocations de type D ne sont pas éteintes dans ces conditions de diffraction.

Les dislocations D1, D3 et D4 sont éteintes suivant $\overrightarrow{g_6}$ et $\overrightarrow{g_7}$ (Figure 4-16c) et Figure 4-16d)). Les dislocations B sont en contraste pour $\overrightarrow{g_6}$ et $\overrightarrow{g_7}$. L'orientation de la lame ne permet pas de bien distinguer les dilatations quand elles sont observées selon $\overrightarrow{g_6}$, mais le contraste ne montre pas d'extinction.

Ces observations permettent de proposer des vecteurs de Burgers pour les dislocations, indiqués dans le Tableau 4-2 à savoir $\overrightarrow{b_1} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ pour les dislocations B, $\overrightarrow{b_2} = \frac{1}{3}[\bar{2}110]$ pour les dislocations D1, D3 et D4 et enfin $\overrightarrow{b_3} = \frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$ pour D2 et D5.

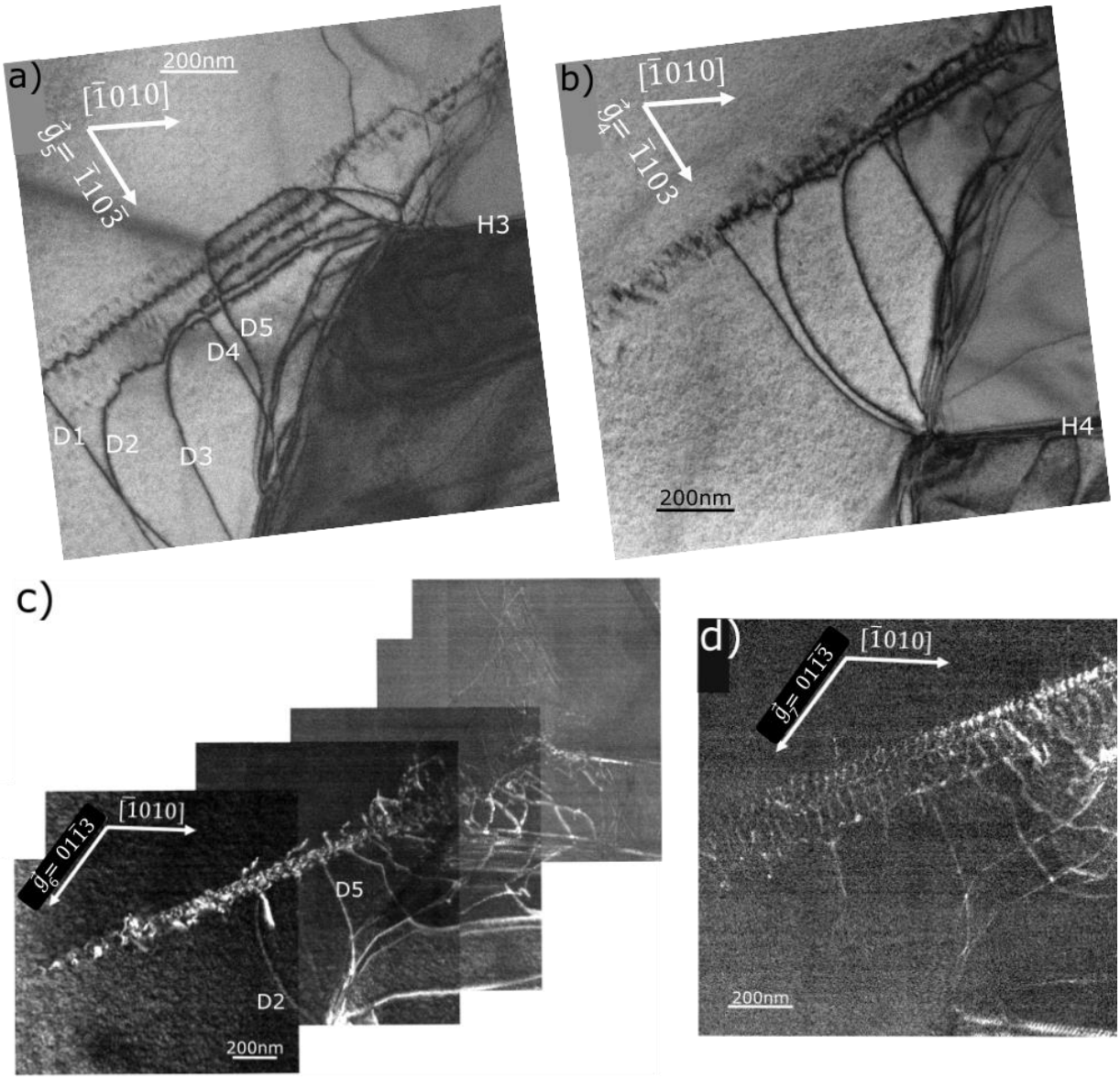


Figure 4-16 : Images MET réalisées en champ clair du défaut L suivant : a) $\overrightarrow{g_5} = \bar{1}10\bar{3}$ et b) $\overrightarrow{g_4} = \bar{1}103$ et en weak beam suivant : c) $\overrightarrow{g_6} = 01\bar{1}3$ et d) $\overrightarrow{g_7} = 01\bar{1}\bar{3}$.

Sur la Figure 4-16a), la dislocation D1 montre un contraste « en zigzag », constitué de deux segments. Ce contraste met en évidence une interaction entre D1 et les segments des dislocations B (en contraste résiduel dans cette configuration). Si D1 interagit avec les segments B, qui ont tous le même vecteur de Burgers, alors le segment issu de cette interaction a un vecteur de Burgers différent correspondant à $\overrightarrow{b_3} = \overrightarrow{b_1} + \overrightarrow{b_2}$. Dans le cas présent, nous pouvons faire l'hypothèse que les dislocations B de vecteur de Burgers $\overrightarrow{b_1} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ interagissent avec la dislocation D1 de vecteur de Burgers $\overrightarrow{b_2} = \frac{1}{3}[\bar{2}110]$, pour donner un segment « jonction » de vecteur de Burgers $\overrightarrow{b_3} = \frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$. La jonction est favorable énergétiquement, c'est l'interaction couramment observée dans les phases MAX (Zhang et al., 2016, 2020; Drouelle et al., 2017). En partant de cette hypothèse, les jonctions doivent toujours être allumées suivant les vecteurs $\vec{g}$ présentés sur la Figure 4-15 et sur la Figure 4-16. Aucune extinction n'est recensée, ce qui est cohérent avec l'hypothèse émise.

Le vecteur de Burgers $\overrightarrow{b_3}$ des jonctions est valable pour l'interaction des dislocations B avec D1, D3 ou D4. Dans le cas de l'interaction entre les dislocations D2 et D5 et les segments B, le vecteur de la

jonction est $\overrightarrow{b_2} = \overrightarrow{b_3} - \overrightarrow{b_1}$. En partant de cette hypothèse pour le vecteur de Burgers des jonctions interagissant avec D2 et D5, elles devraient être éteintes suivant $\overrightarrow{g_6}$ et $\overrightarrow{g_7}$. Toutefois, la taille des segments des jonctions ainsi que leurs interactions ne permettent pas de bien les distinguer et ainsi d'observer des extinctions.

4.3.5.c) Analyse du plan des dislocations de type B

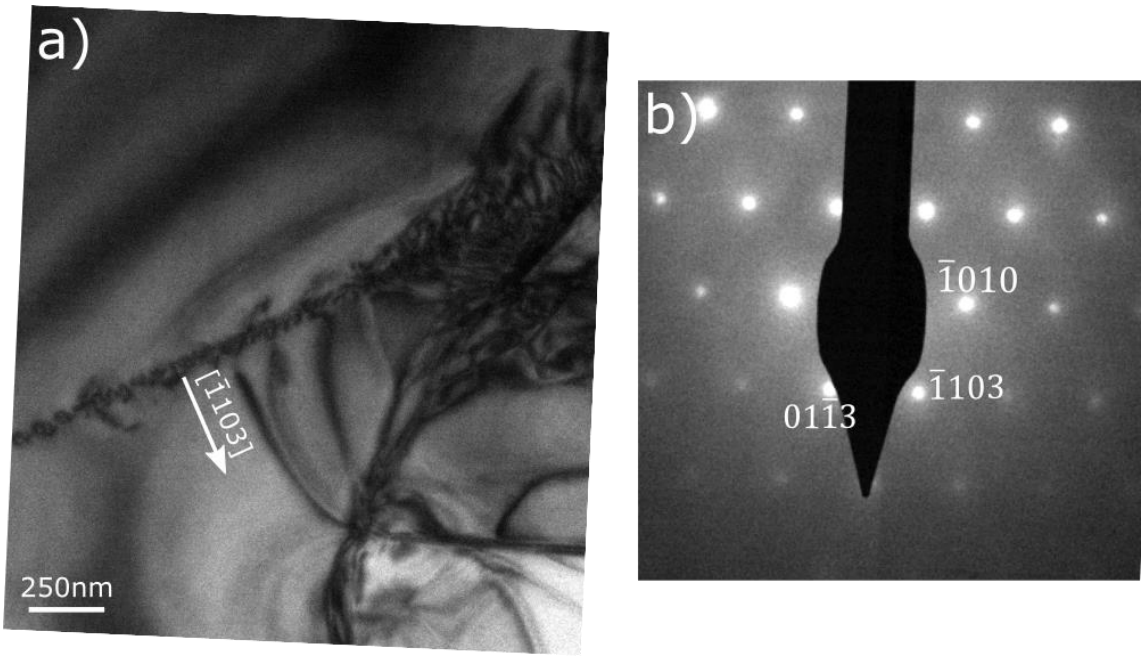


Figure 4-18 : a) Image MET du défaut L suivant l'axe de zone présenté en b). b) Cliché de diffraction de l'image a).

Nous nous proposons maintenant de déterminer le plan dans lequel les dislocations de type B glissent. Ce plan doit contenir la direction $[11\bar{2}0]$, direction du vecteur de Burgers des dislocations B. Cette direction est aussi la trace du plan de glissement, dans le plan (0001), voir Figure 4-15a). Le plan est donc de type $(\bar{1}10n)$.

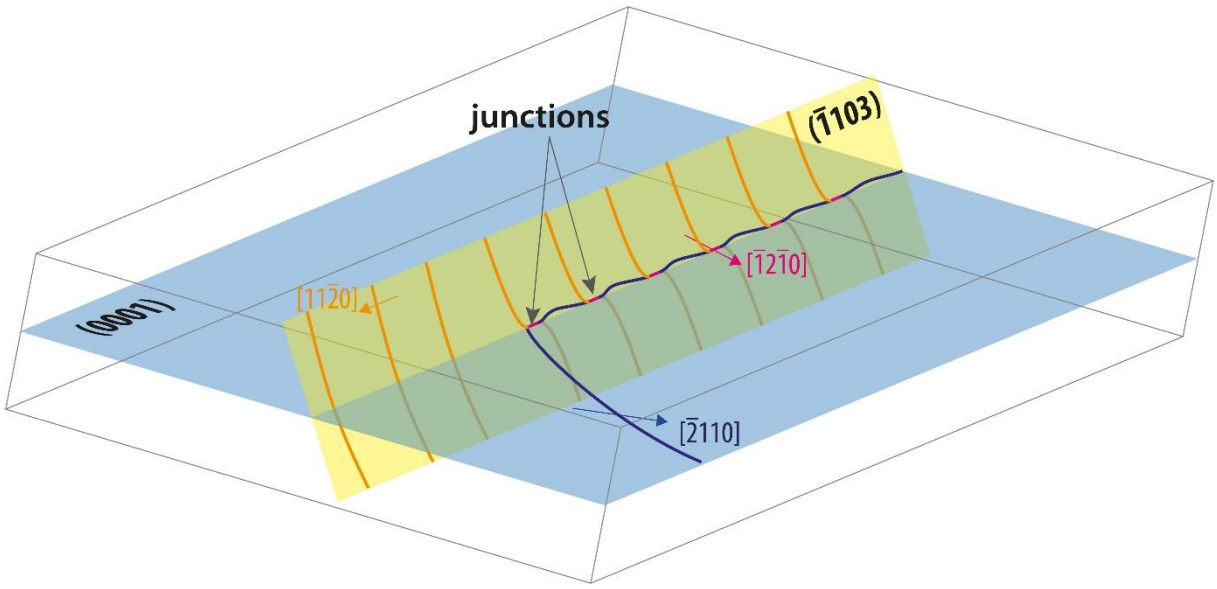


Figure 4-17 : Schéma de principe expliquant l'interaction entre la dislocation D1 (en bleu) et les dislocations B (en orange). Les jonctions de dislocations sont indiquées en rose.

La Figure 4-18a) est une image MET réalisée en axe de zone suivant le cliché de diffraction montré en Figure 4-18b). C'est dans cette orientation que le contraste du défaut L était le plus « étroit ». Dans cette orientation, nous pouvons dire que le plan du défaut est debout. En se référant au cliché de diffraction, on observe que le défaut L se trouve donc dans le plan $(\bar{1}103)$. Ce résultat est cohérent avec le vecteur de Burgers des dislocations B et les orientations MET précédentes : par exemple, la Figure 4-16a) montre la configuration où les segments (en contraste résiduel) étaient les plus longs. L'orientation de la lame est celle, parmi toutes celles accessibles, où les électrons étaient les plus proches de la normale au plan.

La Figure 4-17 est un schéma représentant la géométrie du défaut L. Le schéma a été réalisé pour illustrer l'interaction entre les dislocations B et la dislocation D1.

Ce plan de glissement n'a jamais été observé dans les phases MAX. La Figure 4-19 montre des coupes des plans $(\bar{1}100)$, $(\bar{1}101)$, $(\bar{1}102)$, $(\bar{1}103)$ et $(\bar{1}104)$. En comparant la densité des plans corugués, on peut constater que le plan $(\bar{1}103)$ est plus dense (Szewc et al., 2016). Même si on peut être surpris par l'observation d'un tel plan de glissement, il est à noter que le défaut L est très clairement lié au maclage, comme il s'appuie sur la macle H2. Ce défaut serait probablement dû à un mécanisme de déformation découlant du maclage.

Le défaut L possède donc comme système de glissement $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle\{\bar{1}103\}$.

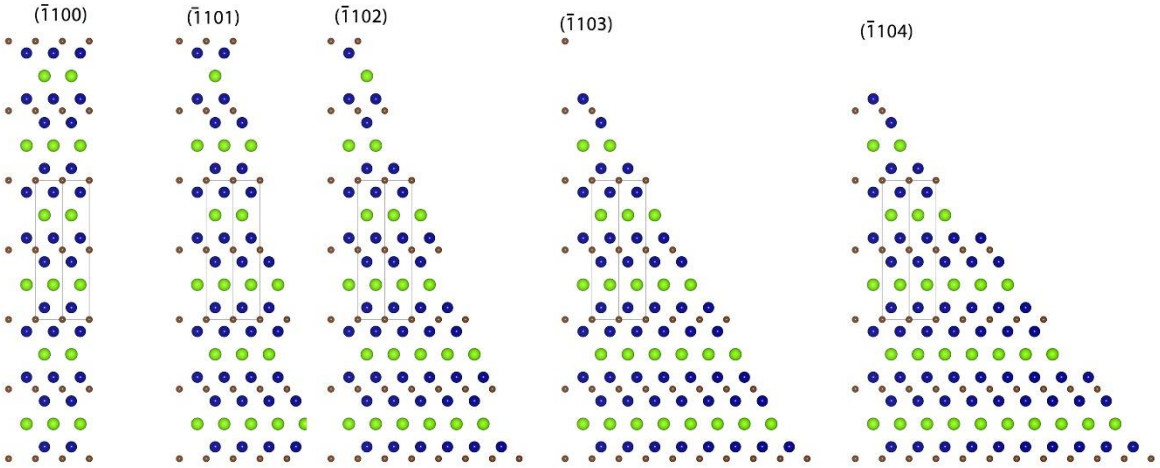


Figure 4-19 : Coupes des plans $(\bar{1}100)$, $(\bar{1}101)$, $(\bar{1}102)$ $(\bar{1}103)$ et $(\bar{1}104)$ pour la phase MAX Cr_2AlC.

4.4. Synthèse et conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre portait sur la déformation induite par indentation sphérique dans le monocristal Cr_2AlC. Le résultat principal de ce chapitre est la mise en évidence du maclage de déformation de type $\{11\bar{2}4\}$ dans la phase MAX Cr_2AlC. Les macles étant isolées les unes des autres dans le cristal parent, il a été démontré que trois variants de macle de famille $\{11\bar{2}4\}$ étaient activés lors de la déformation. Dans le chapitre précédent, il a été montré que du maclage de familles $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}1\}$ étaient activés dans les phases MAX. Le fait d'observer une nouvelle famille de macle peut être surprenant, mais il est à noter que les macles de famille $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}4\}$ sont conjuguées l'une de l'autre (Yoo, 1981). Il n'est donc pas étonnant d'observer ces deux familles de macle dans les phases MAX. Cette nouvelle mise en évidence du maclage de déformation amène la confirmation et la

justification qu'elle est bien une déformation présente et possible dans les phases MAX. Par ailleurs, ces essais ayant été réalisés à température ambiante, l'étude menée sur Cr_2AlC montre que la température n'est pas la source du maclage dans les phases MAX. L'analyse du maclage de déformation a été réalisée avec les techniques AFM-EBSD, afin de caractériser la surface d'indentation et MET-ACOM-ASTAR, pour étudier le volume de déformation. Ces différentes techniques sont complémentaires et permettent non seulement de conforter les analyses en présentant des résultats redondants, mais également d'apporter une information tridimensionnelle sur la structure des macles dans les phases MAX.

La structure de dislocations, obtenue après indentation, a aussi été caractérisée par MET et a permis de nombreuses observations. La zone plastique, encadrée par des murs de dislocations et ne laissant sortir que le défaut L, a pu être mise en évidence. Au sein de cette structure de dislocations, de nombreuses dislocations basales ont été observées ainsi que des interactions entre dislocations et joints de macles. Deux questions sont restées en suspens au sujet de ces interactions. Est-ce que les dislocations émergent ou sont absorbées par les joints de macle ? Est-ce que les dislocations traversent les macles ? Une étude complémentaire est à réaliser afin de comprendre précisément l'interaction entre dislocations et macles.

Le défaut Échelle est aussi un résultat important de ce chapitre. Ce dernier est constitué de dislocations possédant des vecteurs de Burgers communs aux phases MAX, *i.e.* de type $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle$, interagissant entre elles suivant $\overrightarrow{b_1} + \overrightarrow{b_2} = \overrightarrow{b_3}$. Les grandes dislocations (D), encadrant le défaut L, se trouvent dans le plan de base alors que les autres dislocations (de type B) constituant l'intérieur du défaut, se situent dans le plan $(\bar{1}103)$. Ces dislocations subissent du glissement dévié afin de venir interagir avec les dislocations D présentes dans le plan de base. Ce système de glissement $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle\{\bar{1}103\}$ est rapporté pour la première fois dans les phases MAX, le glissement hors plan de base étant par ailleurs très peu rapportées dans la littérature pour les phases MAX. Toutefois, contrairement au maclage de déformation, le défaut L a déjà été observé précédemment par Wada *et al.* sans identification fine (Wada et al., 2018).

Le maclage de déformation a été caractérisé dans le Chapitre 3 après indentation Berkovich. Dans ce chapitre, il a été identifié suite à la nanoindentation sphérique, conduisant à un champ de déformation moins complexe à étudier, aux regards des différentes interactions entre macles survenues dans le Ti_2AlN. L'étude du prochain chapitre portera sur la compression de micropiliers de monocristaux de Cr_2AlC. Cette configuration permet de se ramener à un essai de compression uniaxial et ainsi de mettre en évidence le maclage de déformation pour un cas plus simple que l'indentation.

Chapitre 5

Compression de micropiliers

5.1. Introduction

5.1.1. Objectif

Les deux précédents chapitres ont permis de mettre en évidence l'existence du maclage de déformation dans les phases MAX à travers les familles de macle $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}1\}$ pour Ti_2AlN et la famille de macle $\{11\bar{2}4\}$ dans un monocristal de Cr_2AlC. Ces macles de déformation ont été caractérisées autour d'empreintes de nanoindentation, réalisées avec une pointe Berkovich (Ti_2AlN) et une pointe sphérique (Cr_2AlC). Différentes techniques ont été utilisées, de façon complémentaire, sur ces deux échantillons, tout en suivant la même démarche : indentation de la surface, analyse des lignes de glissement en surface par AFM, réalisation de lames de microscopie, étude du volume de déformation par MET, puis caractérisation des données d'orientation cristallographique locale obtenues par ACOM-ASTAR.

Nous proposons dans ce chapitre d'étudier la déformation induite lors d'essais de compression sur des micropiliers de Cr_2AlC monocristallin. L'intérêt de la compression des micropiliers est de se mettre dans un mode de sollicitation plus simple que l'indentation, *i.e.* en essai uniaxial. Le choix d'orientation cristallographique du micropilier permet alors de favoriser un système de glissement donné, ou alors de l'inhiber totalement. Par ailleurs, la géométrie simple d'un micropilier à section carrée, avec quatre surfaces libres, permet d'observer l'émergence des défauts générés tout autour du micropilier et ainsi d'identifier *in situ* ou *post mortem* les mécanismes de déformation activés.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont nécessité, au préalable, un travail expérimental conséquent. En effet, la réalisation des micropiliers a nécessité de nombreux tests afin d'optimiser tous les paramètres d'usinage, voir Annexe A.

5.1.2. Conditions expérimentales générales

Les études présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur des monocristaux de Cr_2AlC. Comme évoqué, dans le Chapitre 2, il s'agit de plaquettes de l'ordre du cm^2 orientées selon le plan de base. Ces échantillons ont été enrobés avec un angle d'inclinaison bien choisi, puis polis afin de travailler sur leurs tranches. Deux orientations ont été retenues pour la suite. La première, le plan de base est orienté à 45° de la surface, afin de maximiser le facteur de Schmid sur le glissement basal. La seconde, le plan de base est vertical (de façon identique à l'échantillon du Chapitre 4), de manière à inhiber le glissement basal et ainsi promouvoir des mécanismes de déformation alternatifs.

5.2. Observation de glissement basal dans les micropiliers

5.2.1. Plan de base à 45° de la surface de l'échantillon

Dans la configuration choisie pour le plan de base (45° de la surface), le facteur de Schmid est maximal pour le glissement basal. Nous nous attendons donc, dans cette partie à observer du glissement de dislocations dans le plan de base, lors de la compression des micropiliers. L'orientation de la maille cristallographique des micropilier par rapport à celle du poinçon plat, est montrée par le schéma en Figure 5-1. Quatre micropiliers ont été compressés avec le nanoindenteur U-NHT, présenté en Chapitre 2. Seuls les résultats obtenus sur les micropiliers nommés P-Cr-45-053 et P-Cr-45-051 seront présentés ici. Ils ont été nommés de la façon suivante : P pour pilier, Cr pour échantillon Cr_2AlC, 45 pour plan de base à 45° de la surface et 053 correspond à l'indexation du micropilier. Les deux autres micropiliers possèdent les mêmes caractéristiques que ceux qui vont être caractérisés ci-dessous.

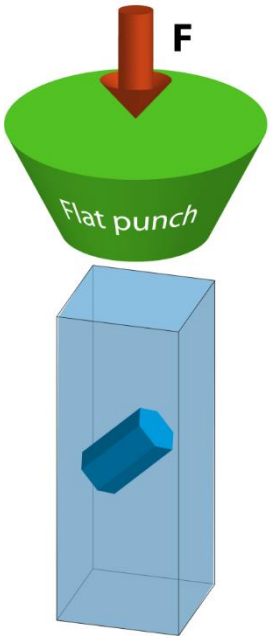


Figure 5-1 : Schéma représentant l'orientation de la maille cristallographique des micropiliers par rapport au poinçon plat pour les essais de compression.

5.2.1.a) Glissement basal observé sur le micropilier P-Cr-45-053

La Figure 5-2a) est une image MEB (tiltée à 52° par rapport à l'axe optique du canon d'électrons) du micropilier P-Cr-45-053 avant indentation.

La Figure 5-2b) est la courbe de force-déplacement (et contrainte-déformation) de l'essai réalisé sur le micropilier. L'expérience totale est constituée de trois essais cyclés successifs, chacun comportant plusieurs cycles. Ainsi le premier essai (représenté en vert) comporte deux cycles. Le deuxième (en bleu) comporte quatre cycles ainsi que le troisième (en rose-violet) essai. Ces essais ont été réalisés avec un chargement en mode déplacement imposé et une décharge en mode force imposée. La vitesse de déplacement du poinçon pour les différents essais est de 5 $nm.min^{-1}$ et la vitesse en pourcentage de déformation est de $7.10^{-6}\ s^{-1}$. Ces différents essais successifs ont été réalisés afin d'introduire de manière progressive de la plasticité, car nous nous attendons à un caractère fragile des micropiliers. On observe un durcissement, car il faut augmenter en force après chaque essai, pour revenir au déplacement total demandé.

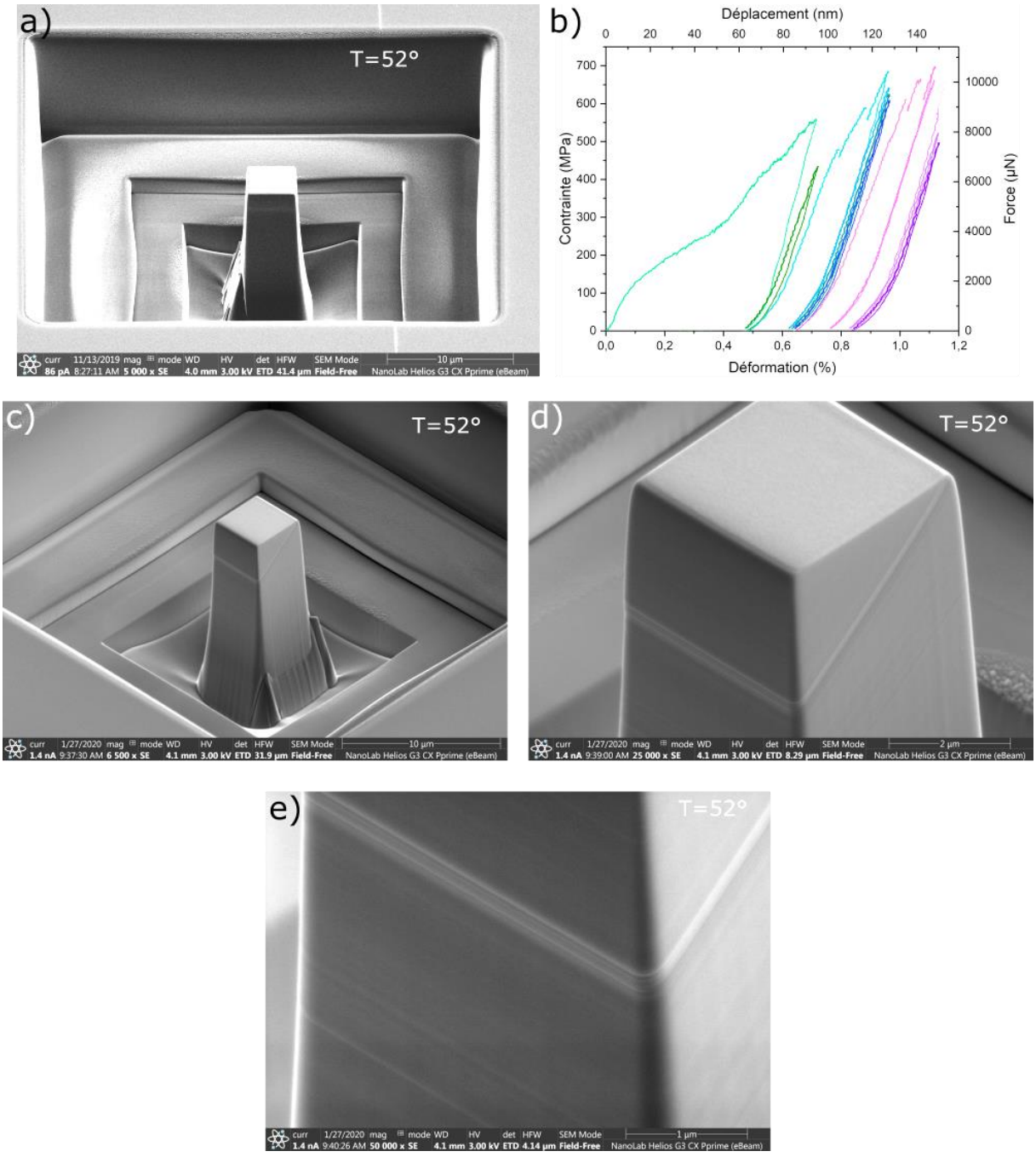


Figure 5-2 : a) Image MEB du micropilier P-Cr-90-053 avant indentation. b) Courbe de contrainte-déformation du micropilier montré en a). La charge a été réalisée en déplacement imposé et la décharge en force imposée. c)-e) Images MEB du micropilier après déformation. Les images MEB ont été réalisées avec un tilt de 52°.

De plus, nous pouvons remarquer que les cycles sont plutôt fermés, montrant ainsi peu d'hystérésis. L'allure du premier essai avec un comportement très « ductile » est probablement liée au platine ionique, déposé afin de protéger la surface lors de l'usinage des micropiliers. Les essais suivants montrent tous un début de chargement linéaire, avec une pente reproductible, caractéristique d'un comportement élastique. À partir d'une contrainte appliquée de 450 MPa, on voit apparaître un premier saut de contrainte, très probablement lié à des évènements de microplasticité isolés. La poursuite du chargement tout au long des essais successifs amène à une contrainte maximale de 700 MPa, pour une déformation plastique totale de 0,3 % (si l'on exclue le premier essai). La limite d'élasticité est estimée à 600 MPa sur la base des chargements successifs.

La Figure 5-2c), la Figure 5-2d) et la Figure 5-2e) sont des micrographies MEB du micropilier après compression, à différent grandissement. On observe l'activation de lignes de glissement dont l'orientation indique qu'il s'agit de glissement dans le plan de base, conformément à ce qui est attendu. C'est dans cette configuration que le système de glissement basal présente le facteur de Schmid le plus grand. Wilgens Sylvain avait rapporté des observations similaires sur des compressions de micropiliers de Ti_2AlN présentant la même orientation (Sylvain, 2016). Il peut être observé, sur la Figure 5-2d) et la Figure 5-2e), que la déformation est très localisée. Il n'y a pas de déformation visible sur les faces du micropilier, en dehors de quelques plans de base activés. Ce résultat a déjà été observé dans la littérature et est commun aux phases MAX (Brüsewitz et al., 2013; Higashi et al., 2018; Zhan et al., 2020; Pürstl et al., 2021).

5.2.1.b) « Écrasement » du micropilier P-Cr-45-051 avec le poinçon plat de l'indenteur

La Figure 5-3 rapporte les résultats de la compression du micropilier P-Cr-45-051. Cinq essais successifs ont été réalisés sur le micropilier. La Figure 5-3a) représente la courbe de force-déplacement (et

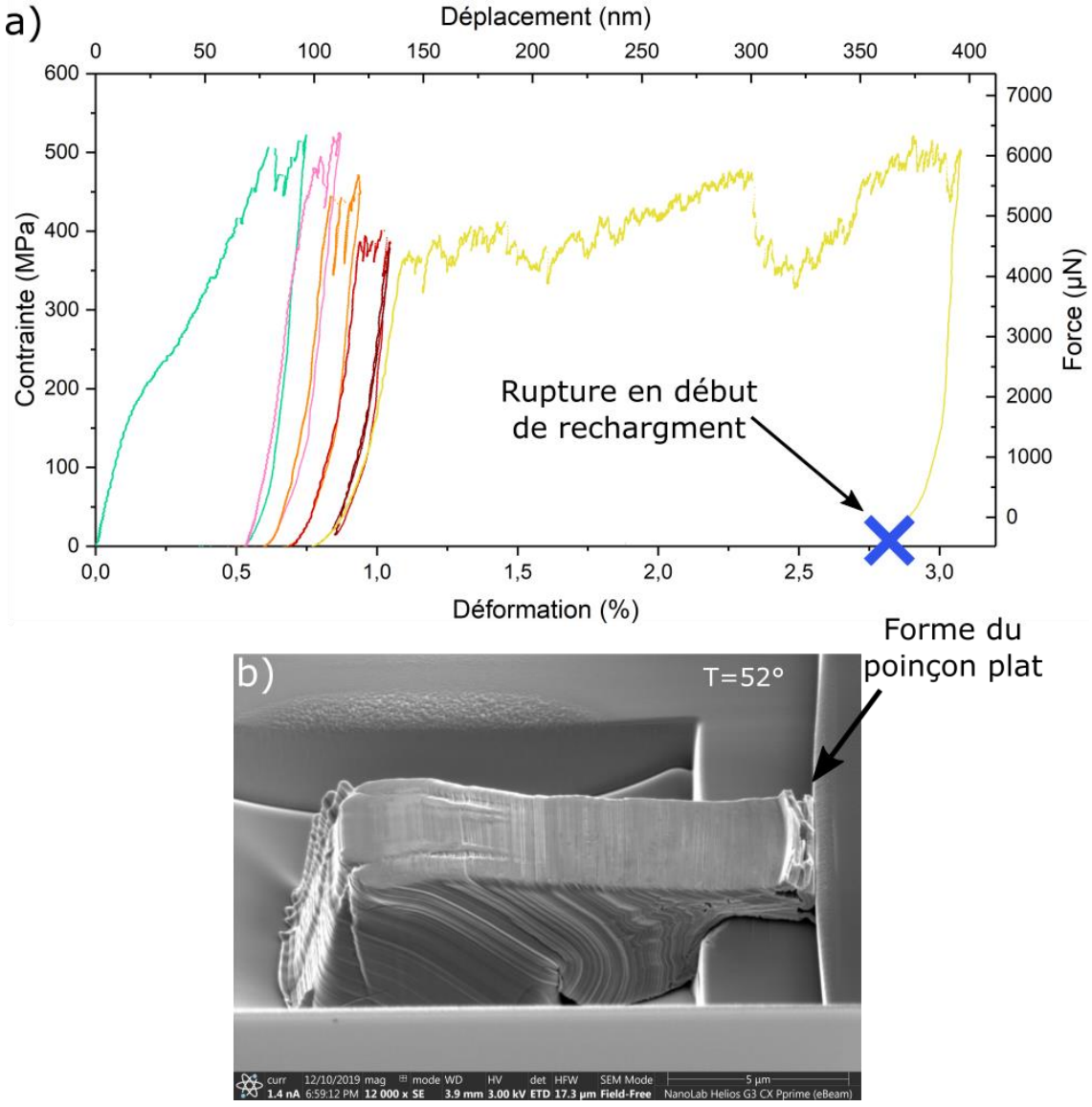


Figure 5-3 : a) Courbe de contrainte-déformation du micropilier P-Cr-45-051. La charge a été réalisée en déplacement imposé et la décharge en force imposée. b) Image MEB du micropilier après déformation.

contrainte-déformation), correspondant à ces essais. On distingue les essais les uns des autres par des couleurs différentes. Tout comme pour le micropilier P-Cr-45-053, la charge a été effectuée en mode déplacement imposé et la décharge en mode force imposée. La vitesse de déplacement du poinçon pour les différents essais est de 5 $nm.min^{-1}$, la vitesse en pourcentage de déformation est de $5.10^{-6}\ s^{-1}$. Les trois premiers essais sont de simple charge-décharge, les quatrième et cinquième essais comprennent deux cycles, à nouveau pour étudier une éventuelle hystérèse mécanique. Cependant, pour le dernier essai, une seule charge-décharge a été représentée. En effet, le micropilier s'est cassé juste au moment où le poinçon plat est revenu au contact du micropilier pour débuter un nouveau chargement, indiqué par la croix en Figure 5-3a). La déformation totale du micropilier est d'environ 2,7 5%, avant écrasement, pour une contrainte maximale de 500 MPa. La contrainte appliquée est plus faible que pour le micropilier présenté précédemment. On estime ainsi la limite d'élasticité à environ 500 MPa. La déformation se poursuit avec un léger adoucissement et une contrainte d'écoulement sensiblement constante de l'ordre de 400 MPa. La contrainte résolue pour le système de glissement basal est ainsi de 350 MPa.

La Figure 5-3b) est une image MEB de P-Cr-45-051 après compression. On peut observer que le poinçon plat est bien venu l'écraser au fond de la fosse, à cause d'un asservissement trop faible du nanoindenteur utilisé. En effet, quand le micropilier s'est déformé brusquement, l'asservissement du nanoindenteur U-NHT n'a pas été assez rapide pour empêcher le poinçon plat de suivre le mouvement. Il est ainsi venu écraser le micropilier au fond de la fosse. La forme du poinçon plat, montré par un bourrelet courbé qui suit la courbure du poinçon plat (20 µm), peut être vue sur la droite du micropilier, au niveau de son sommet. Cette expérience montre la grande ductilité des micropiliers. Le micropilier a conservé son intégrité dans sa totalité et sans fissures. Différentes analyses peuvent être réalisées sur la Figure 5-3b). On peut constater la présence de nombreuses lignes orientées selon la trace du plan de base. Il s'agit très probablement de lignes de glissement liées à l'activation massive du glissement basal.

La Figure 5-4 est une image MEB à plus grande échelle de P-Cr-45-051 après compression. On peut observer que les traces du plan de base, outre une courbure marquée, font également apparaître de fortes désorientations locales. Les angles de désorientation, ainsi relevés sur la face du micropilier peuvent atteindre plus de 100°. De plus, ne connaissant pas l'orientation cristallographique de la face du micropilier, les angles donnés ne sont que ceux des traces du plan de base émergeant sur les faces

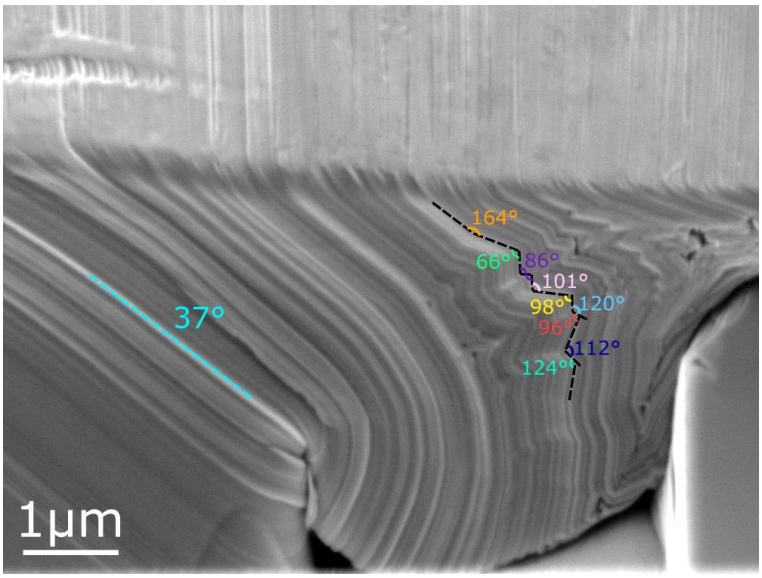


Figure 5-4 : Image MEB de P-Cr-90-051 déformée. Les angles de la désorientation des traces du plan de base sont donnés à titre indicatif.

latérales du micropilier (et pas nécessairement les désorientations réelles, qui doivent être déterminées dans l'espace). Une autre constatation, qui peut être réalisée sur ce micropilier, est l'absence de délamination.

5.2.2. Cisaillement dans un micropilier orienté plan de base debout

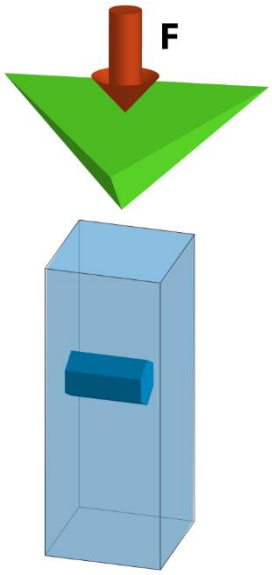


Figure 5-5 : Schéma représentant l'orientation de la maille cristallographique par rapport à la pointe Berkovich utilisée pour indenter le sommet du micropilier.

Nous proposons dans cette sous-partie d'étudier la déformation induite par indentation Berkovich sur le sommet d'un micropilier de Cr_2AlC monocristallin. Le plan de base est orienté à 90° de la surface. Le schéma présenté en Figure 5-5 montre la configuration de cet essai de déformation. Le but initial de cette expérience était de créer des empreintes d'indentation dans un petit volume et ainsi d'observer l'émergence des défauts sur les différentes faces libres du micropilier.

La Figure 5-6a) est une image MEB du micropilier P-Cr-90-015 avant indentation. La courbe d'indentation en force-déplacement se trouve en Figure 5-6b). La charge était réalisée en mode déplacement imposé, mais l'asservissement n'a pas été assez rapide pour empêcher la pointe Berkovich de suivre l'ouverture d'une fissure le long du micropilier.

La Figure 5-6c) montre l'allure finale du micropilier, qui s'est « ouvert » lors de l'essai de nanoindentation. La pointe Berkovich a cependant été arrêtée dans son mouvement lorsque les flancs de l'indenteur sont entrés en contact avec les bords de la fosse. Cela a permis à l'asservissement de stopper l'essai et de rétracter la pointe du nanoindenteur. Les traces de la pointe, sur les bords de la fosse, sont montrées par les cercles verts en Figure 5-6c). Cette expérience, fortuite, donne accès à des résultats inattendus. Sur la Figure 5-6c), l'échantillon semble avoir conservé son intégrité. On distingue une structure en « feuillets » et il est difficile de savoir s'il s'agit simplement de glissement dans le plan de base ou si de la décohésion s'est produite entre « feuillets » de phase MAX. Afin de comprendre les mécanismes ayant eu lieu lors de la déformation, une lame de microscopie a été extraite et est présentée en Figure 5-6d).

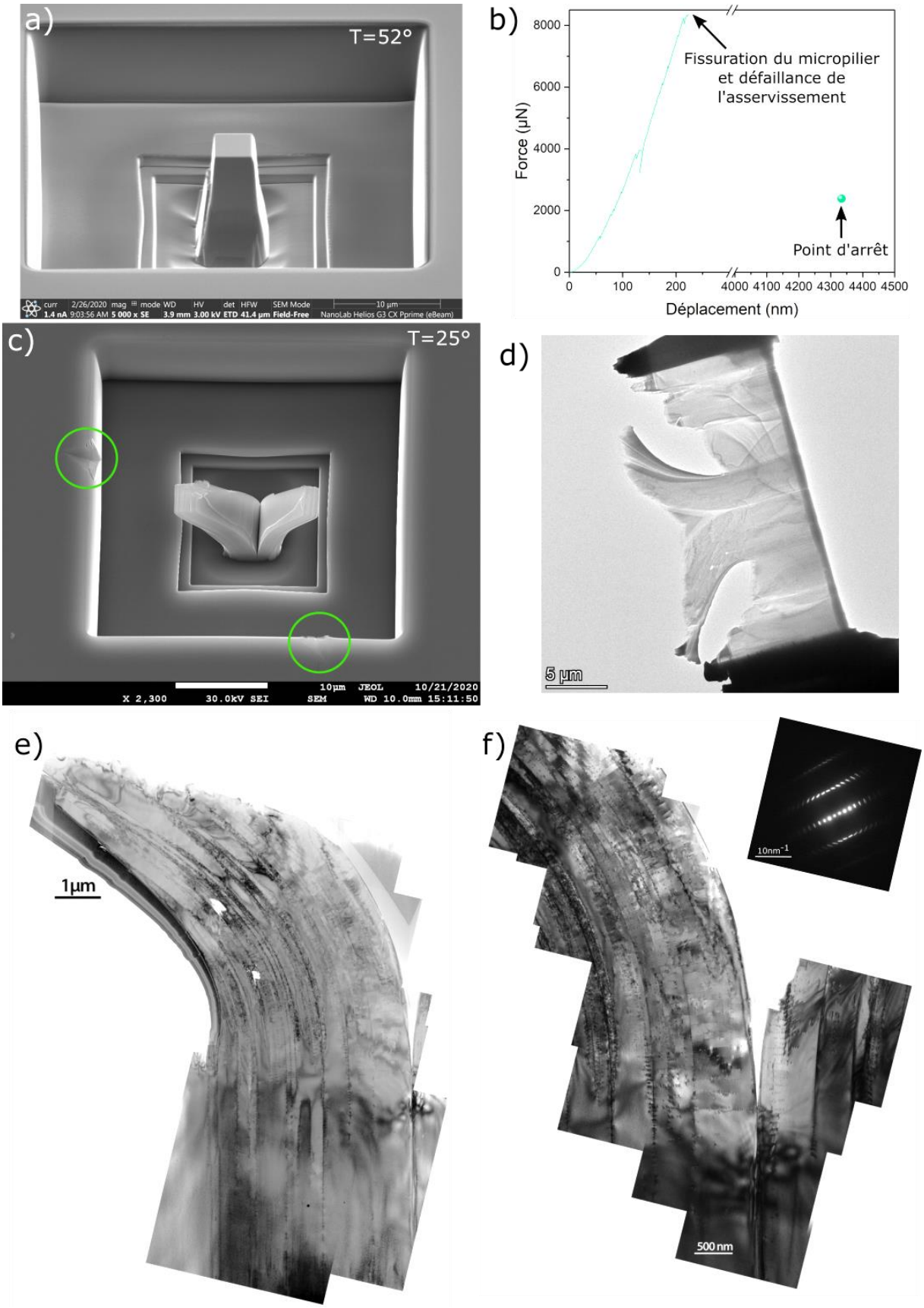


Figure 5-6 : a) Image MEB du micropilier P-Cr-90-015 avant indentation Berkovich. b) Courbe force-déplacement de l'essai d'indentation. c) Image MEB du micropilier après indentation. Les cercles verts montrent les marques laissées par la pointe Berkovich. d) Image MEB de la lame de microscopie extraite dans le micropilier. e)-f) Images MET de la lame, avec le cliché de diffraction en insert.

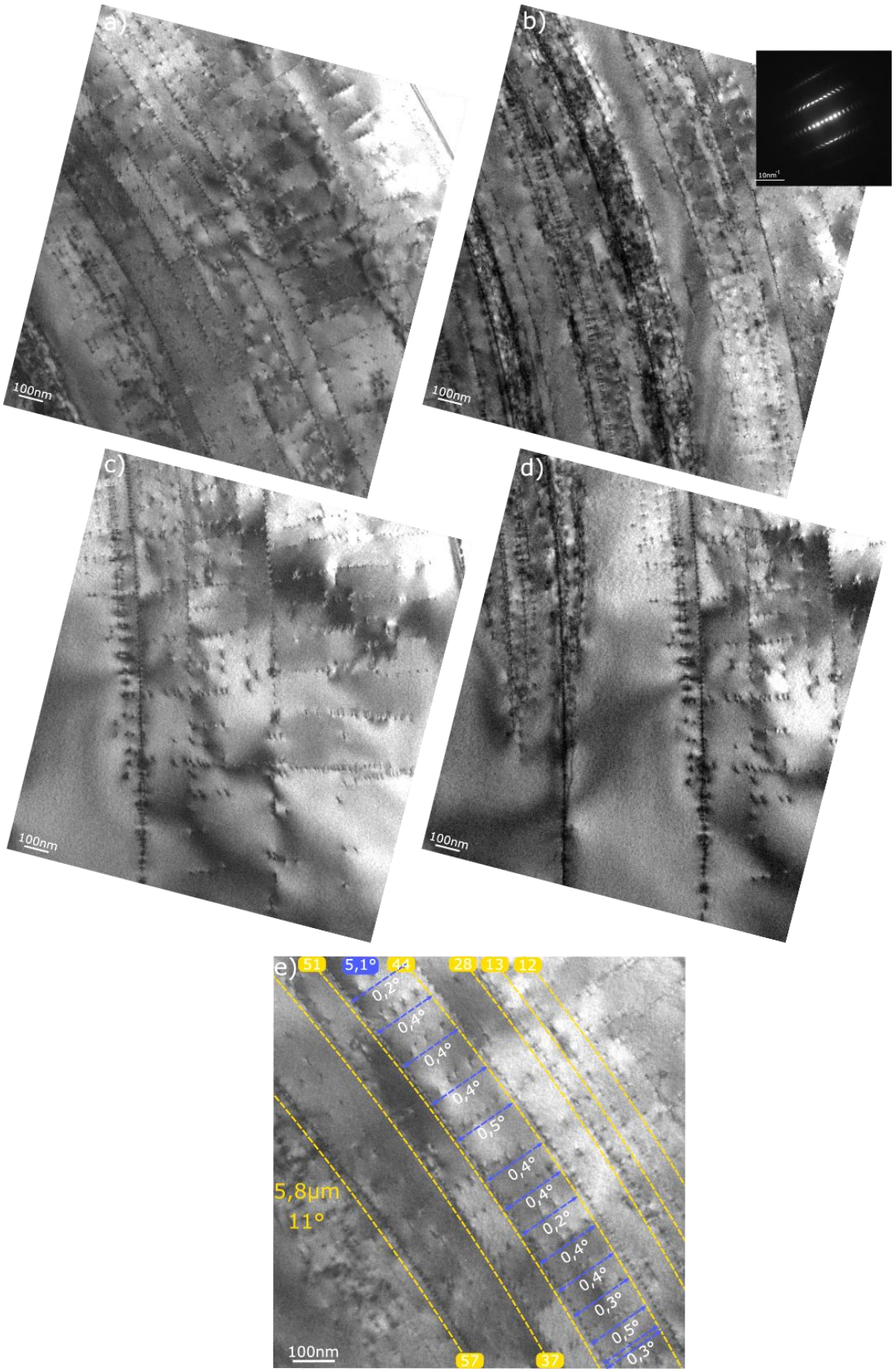


Figure 5-7 : a)-d) Images MET du micropilier P-Cr-90-015 après indentation suivant différentes zones. Le cliché de diffraction de l'image en b) est mis en insert. e) Étude des empilements et des murs de dislocations dans une zone de la lame. Le nombre de dislocations par empilement est noté dans les rectangles et la valeur de leurs rayons de courbure (trait en pointillés) est de 5,8 µm, induisant une désorientation de 11°. Les désorientations induites par les murs (représentés par les flèches bleues) sont indiquées en blanc. La désorientation totale, induite par les murs, de cette zone est donnée dans le rectangle bleu.

La Figure 5-6e) et la Figure 5-6f) sont des images MET de la lame de microscopie extraite du micropilier déformé. On peut observer la forte courbure des plans de base. Ce résultat est corroboré par le cliché de diffraction, mis en insert de la Figure 5-6f). En effet, les spots de diffractions présentent une « courbure » continue et non une désorientation brusque, comme vue en Figure 3-4d) dans le Chapitre 3.

La Figure 5-7a), la Figure 5-7b), la Figure 5-7c) et la Figure 5-7d) montrent des images MET réalisées à plus fort grandissement des configurations de dislocations présentes dans la lame de microscopie. On peut observer que la déformation a été accommodée par des empilements à forte densité de dislocations et par des murs, composés de quelques dislocations. Les distances entre chaque empilement successif sont de l'ordre de la centaine de nanomètres. De plus, ce qui pouvait paraître en MEB comme de la décohésion de « feuillets », n'était en fait que du glissement dans le plan de base. Sur la Figure 5-7e) les dislocations ont été dénombrées pour chaque mur successif indiqué en pointillés bleus et la désorientation induite par chaque sous-joint a été calculée et reportée (voir (*3-1*)). Sur la plage d'observation présentée en Figure 5-7e), la désorientation totale induite par ces murs sur le secteur considéré est de l'ordre de 5,1°. Or le rayon de courbure du plan de base, sur lequel s'appuient ces murs, est de 5,8 µm, soit une désorientation totale de 11° sur ce même secteur. Les murs n'ont donc pas induit toute la désorientation. Le reste est ainsi de la courbure élastique. L'activation des empilements a permis à la contrainte générée de se relaxer par cette contrainte élastique. Aucun kink band n'a pu être observé sur les images MET. Il est à noter que même si la configuration finale est impressionnante, elle s'explique uniquement par des cas simples de dislocations glissant dans le plan de base.

Higashi *et al.* ont aussi observé une courbure dans leurs micropiliers après compression (Higashi et al., 2018). Toutefois, ils se sont intéressés uniquement aux murs de dislocations et aux kink bands sans analyser les empilements. De plus, sur l'image MET, montrée en Figure 5-8, de nombreux empilements semblent présents. Ils sont dans la même configuration que celle présentée en Figure 5-7, à savoir de nombreux empilements, possédant une densité élevée de dislocations, et des murs relativement faibles en densité, mais induisant une partie de la désorientation.

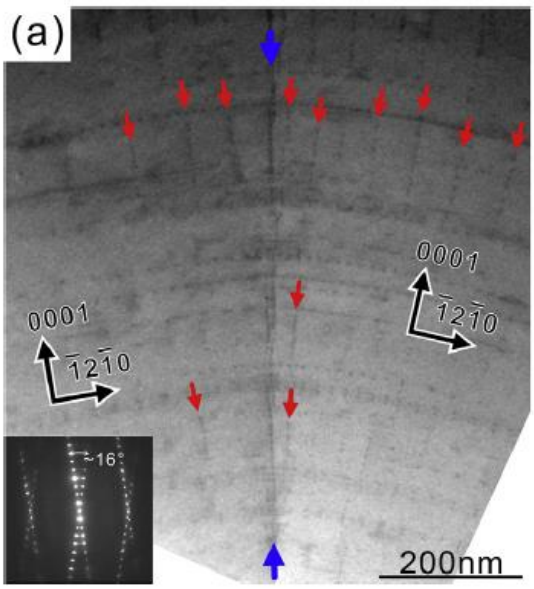


Figure 5-8 : Image MET de la déformation induite dans un micropilier de Ti_3SiC_2 après compression. Les flèches bleues indiquent un kink band tilté de 16° et les rouges des murs de dislocations (Higashi et al., 2018).

Notons que la déformation induite par la pointe Berkovich est un cas bien particulier, qui après fissuration peut être assimilée à un cas mécanique simple de flexion de plaque mince, avec une des extrémités encastrée et l'autre libre. Nous pouvons faire une analogie entre le micropilier déformé et une plaque mince en flexion qui relaxe la contrainte par du cisaillement grâce aux empilements à forte densité de dislocations. Le cas présenté ici est un cas modèle sur lequel des modélisations pourront être effectuées afin de comprendre plus en détail le rôle des empilements et des murs de dislocations sur la courbure du micropilier.

Nous pouvons conclure que lorsque le glissement basal est activé, il permet d'accommoder de très larges déformations.

5.3. Identification du maclage par compression de micropiliers

5.3.1. Vue d'ensemble

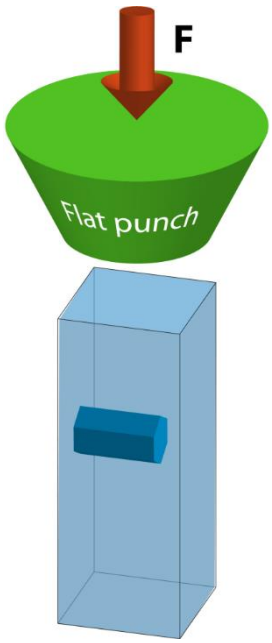


Figure 5-9 : Schéma représentant l'orientation de la maille cristallographique dans le micropilier par rapport au poinçon plat pour les essais de compression in situ.

Nous nous proposons dans cette partie d'analyser la déformation induite par compression *in situ* sur des micropiliers de Cr_2AlC monocristallin, dont le plan de base est perpendiculaire à la surface d'appui du micropilier. La Figure 5-9 présente la configuration entre l'orientation de la maille cristallographique des micropiliers par rapport au poinçon plat. Afin de réaliser des compressions *in situ* sur les micropiliers, le nanoindenteur Alemnis, présenté en Chapitre 2, a été utilisé et couplé à un MEB. Les conditions d'acquisition des vidéos des essais de compression sont de 1 image par seconde pour une résolution de 1536x1024.

Pour rappel, les micropiliers se trouvent dans le centre de l'échantillon et non pas sur le bord. De ce fait, la visibilité des micropiliers lors des compressions n'est pas optimale, faute à l'ombrage du poinçon et de l'angle de tilt d'observation qui est faible. De plus, les petites dimensions de la fenêtre de visée entre le poinçon et les fosses ne permettent pas une bonne visibilité. Enfin, l'encombrement du dispositif d'indentation nécessite de réaliser les images à des distances de travail élevées, à savoir 15

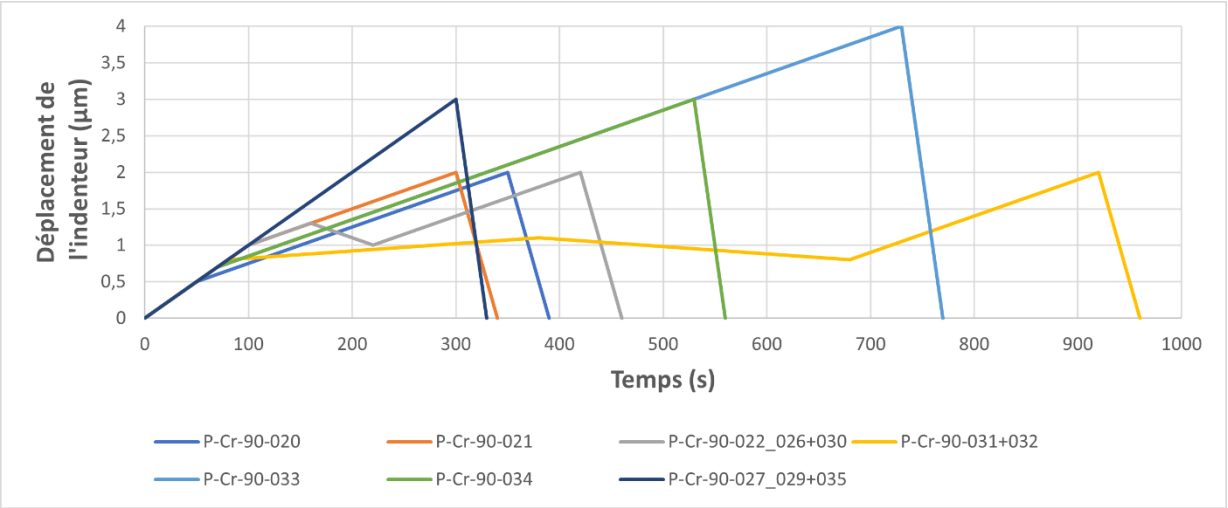


Figure 5-10 : Modes de chargement pour les différents essais de compression des micropiliers.

mm, afin de protéger les détecteurs du MEB. Notons que les distances de travail *post mortem* au MEB sont de 4 mm.

Les essais de compression ont été réalisés en mode déplacement imposé et à très faible vitesse de déplacement, typiquement autour de 5 nm.s^{-1}, à l'aide d'un poinçon plat sur une machine « dure ». La Figure 5-10 récapitule les modes de chargement des différents essais pour chacun des micropiliers. Les modes de chargement ont évolué au long des essais, afin d'obtenir les paramètres adéquats aux expériences. Pour optimiser le temps total des essais, des vitesses élevées ont été utilisées lors des premiers stades de chargement, tant que le micropilier se déformait en régime élastique. Le régime plastique a été systématiquement sondé avec une vitesse de déplacement de 5 nm.s^{-1}.

5.3.2. Aperçu de quelques micropiliers

La Figure 5-11 présente différentes images MEB de micropiliers après essais de compression, ainsi que leurs courbes de force-déplacement (et contrainte-déformation). Notons qu'une partie du déplacement de l'indenteur est absorbée par la cellule de force, située sous l'échantillon. De ce fait, afin d'obtenir le déplacement réel de l'indenteur, il faut le corriger en utilisant la compliance de la machine utilisée (voir Chapitre 2). C'est pour cette raison que les discontinuités, qui se manifestent comme des chutes de force en cours d'essai, apparaissent après correction comme des sauts de force, mais aussi de déplacement. De plus, notons que les pieds de courbes (en fin de décharge) présentent un aspect qui n'est probablement pas lié au comportement réel de l'échantillon, mais plutôt à la façon dont le poinçon plat quitte progressivement le contact avec la surface du micropilier déformé. Ces pieds de courbes expérimentaux ont été représentés en trait clair. D'ailleurs, les mesures directes de la déformation plastique totale obtenues à partir des images MEB *post mortem*, sont en très bon accord avec celles obtenues par extrapolation du début de la courbe de décharge (traits pointillés).

Les conditions d'observations *post mortem* au MEB ont été choisies de façon à caractériser toutes les faces des micropiliers. On peut ainsi observer, en Figure 5-11, que les micropiliers ont subi une forte déformation plastique tout en conservant leurs intégrités. Les trois micropiliers ont été compressés avec une vitesse de déplacement du poinçon de 5 nm.s^{-1} (soit une vitesse de déformation de 4.10^{-4} s^{-1}). La limite d'élasticité des micropiliers mesurée est comprise entre 4 et 6 GPA selon les micropiliers. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles trouvées (environ 600 MPa) pour les micropiliers, dont le plan de base était à 45° de la surface.

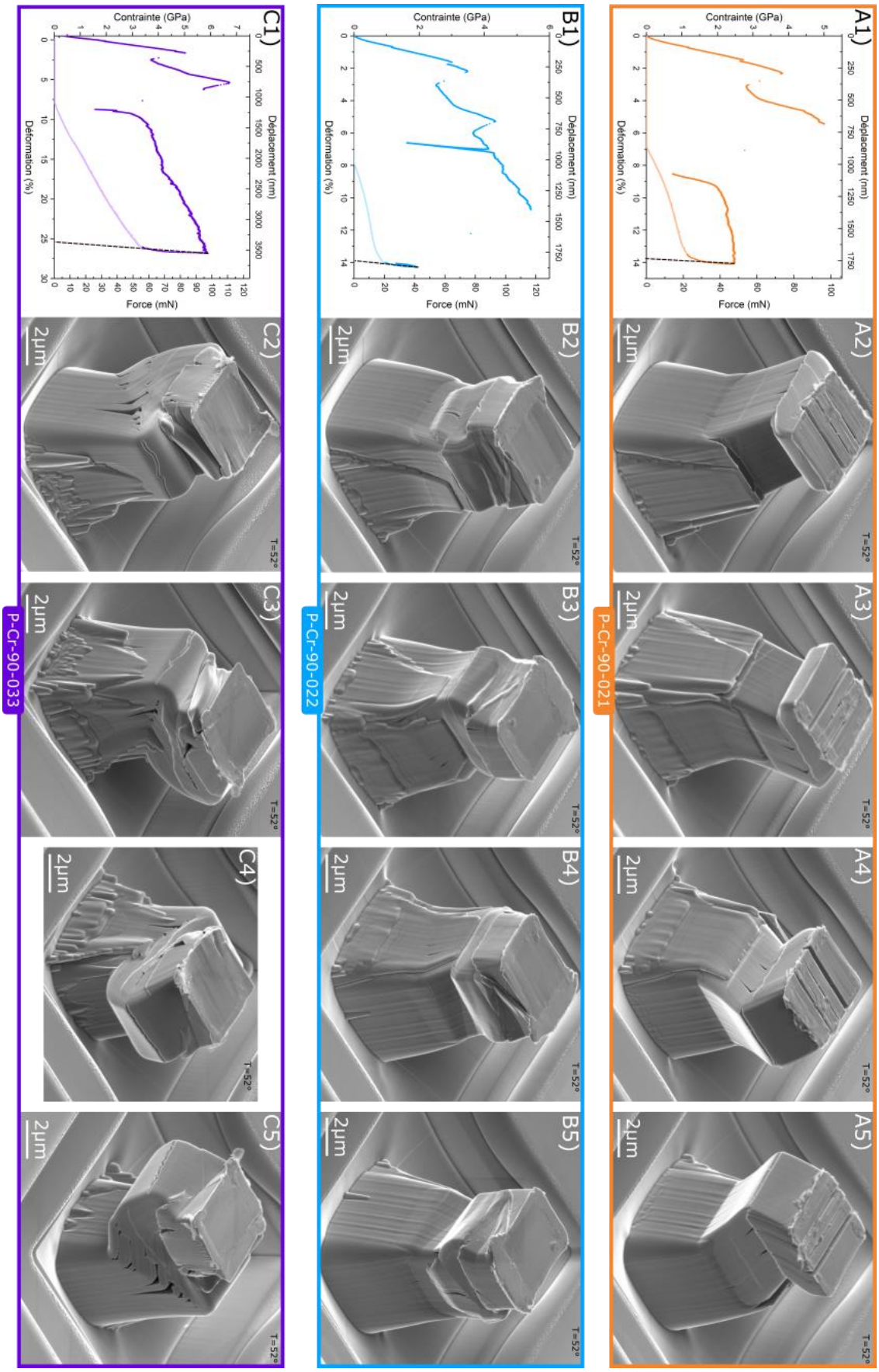
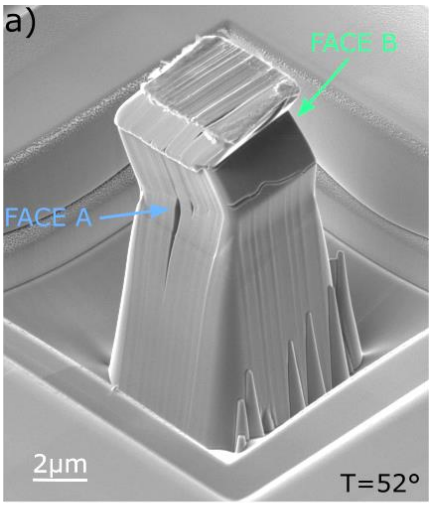


Figure 5-11 : (1) : Courbes de contrainte-déformation, dont les données des pieds de courbes ont été mis en plus clair. Les traits noirs en pointillés extrapolent la courbe de décharge. (2)-(5) Images MEB (tiltées à 52°) après indentation de différents micropiliers : A) P-Cr-90-021, B) P-Cr-90-022 et C) P-Cr-90-033.

Le micropilier P-Cr-90-021, présenté en Figure 5-11A) a subi une déformation plastique d'environ 14 %, tout comme P-Cr-90-022, montré en Figure 5-11B). Ces résultats ont été obtenus en extrapolant la partie linéaire de la décharge, afin de ne pas prendre en compte les valeurs erronées des pieds de courbes. Les résultats trouvés ont été corroborés par les mesures des hauteurs des micropiliers *post mortem*, avant et après essais de compression. Une forte déformation a donc eu lieu lors des essais de compression, n'induisant que très peu de fissures.

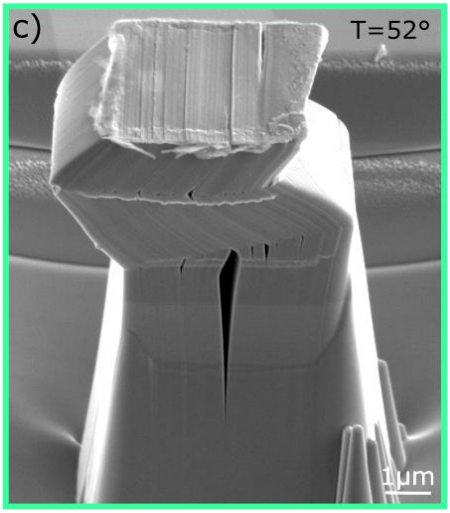
La Figure 5-11C) montre le micropilier P-Cr-90-033 après déformation. Pour ce micropilier, le déplacement a été poussé jusqu'à 4µm. L'objectif était d'atteindre la rupture du micropilier, mais nous ne l'avons jamais atteint. Cependant de très nombreuses désorientations peuvent être observées sur le micropilier. Ce dernier a supporté toute la déformation et peu de fissures sont visibles sur la Figure 5-11C). Le micropilier a subi une déformation plastique totale de l'ordre de 25 %.

La Figure 5-12 montre des images MEB de deux faces opposées (A et B) du micropilier P-Cr-90-018. L'image MEB de la face B, en Figure 5-12c), a été symétrisée par rapport à un axe vertical afin d'observer la correspondance entre les défauts des deux faces. Nous retrouvons les fissures au même endroit sur les deux faces, tout comme les lignes de glissement. Nous pouvons ainsi constater que les





Face A



Face B symétrisée par rapport à un axe vertical

Figure 5-12 : Images MEB du micropilier P-Cr-90-018 : a) sélection des deux faces opposées analysées, b) face A dans son orientation initiale, c) face B qui a été symétrisée par rapport à un axe vertical afin de voir la correspondance entre les défauts des deux faces.

défauts sont traversants. Cela signifie que nous avons une déformation similaire et continue dans le volume du micropilier, peu importe à l'endroit où l'on se situe.

5.3.3. Initiation de la plasticité : cisaillement dans un plan (1-100)

Avant de caractériser plus en détail la structure finale des micropiliers, nous proposons d'utiliser les observations réalisées *in situ* afin de commencer par analyser l'initiation de la plasticité. Cette dernière est systématiquement marquée par un évènement caractéristique.

La Figure 5-13 montre les différentes étapes caractéristiques, survenues lors de l'essai de compression du micropilier P-Cr-90-034. Sur la courbe de force déplacement (et contrainte-déformation), montrée en Figure 5-13a), on peut observer une première chute de contrainte, probablement signe d'un premier évènement plastique, à $t = 61$ s. En analysant les images obtenues *in situ*, on remarque que pour $t = 61$ s, une marche apparaît sur le bord droit de l'image en Figure 5-13c). Sur la Figure 5-13d) obtenue à $t = 130$ s, on peut noter que cette marche a progressé entre ces deux instants, et qu'elle est ainsi plus importante. Un autre évènement peut être observé sur la gauche de l'image signalé par la flèche blanche. De plus, sur la Figure 5-13e) ($t = 195$ s), on peut observer que la marche précédemment observée se prolonge sur la face adjacente du micropilier pour former une ligne de glissement, orientée à 30° de la surface (flèche noire). Cette valeur d'angle est donnée à quelques degrés près. En effet, de nombreuses incertitudes rentrent en jeux lors des mesures d'angle, qui sont liées : au tilt d'observation, à la difficulté d'obtenir une référence verticale, ainsi qu'à la surface du micropilier qui est déformée. À $t = 196$ s, le micropilier se réoriente brusquement (voir Figure 5-13f)). Cette désorientation est marquée par un saut brutal dans la courbe de force-déplacement, voir Figure 5-13a). L'allure finale du micropilier est donnée par la Figure 5-13g) ($t = 303$ s) avec le poinçon. Sur la Figure 5-13h), le poinçon est rétracté et on peut observer dans l'ombrage le haut du micropilier. Nous observons qu'à la fin de l'essai de compression que la contrainte d'écoulement a été divisée par cinq, par rapport à celle avant réorientation du micropilier.

La Figure 5-14 donne les images MEB *in situ* du même type de cisaillement, sur le micropilier P-Cr-90-022 en observant une autre face que dans le cas précédent. La courbe de force-déplacement, donnée en Figure 5-14a) montre une première chute de contrainte à $t = 63$ s, comme pour le micropilier P-Cr-90-034. Cependant, sur l'image MEB, aucun défaut n'est observé sur la face du micropilier imagée (voir Figure 5-14b)). On observe un second saut de contrainte sur la courbe à $t = 121$ s, qui lui est corrélé à l'apparition d'une marche sur la face du micropilier observé (voir Figure 5-14c)). On peut mettre en évidence, grâce au repère donné par la ligne bleue en pointillés, sur la Figure 5-14d), la Figure 5-14e), la Figure 5-14f) et sur la Figure 5-14g), que cette marche se propage vers le bas, tout au long de la compression du micropilier. Après une décharge partielle à $t = 225$ s, la marche continue de se propager jusqu'à $t = 401$ s, instant qui correspond à la réorientation brutale du micropilier, voir Figure 5-14h). Cette marche est similaire à celle observée en Figure 5-13, mais cette fois-ci, elle est observée de « face ».

La Figure 5-15 montre les images MEB du micropilier P-Cr-90-022 après déformation et suivant différentes orientations d'observation. En Figure 5-15a), on observe la face C du micropilier. On retrouve la marche observée *in situ* en Figure 5-14 (montré par les flèches bleues) et observée sur les faces A et C. La Figure 5-15b) montre à la fois les faces A et C du micropilier. Il est clair sur cette image, que le défaut observé, avec une trace parallèle à la surface du micropilier sur la face A et à 30° de la surface du micropilier sur la face C, correspond à du cisaillement dans un plan $(1\bar{1}00)$. Ce premier évènement plastique est donc très probablement lié à l'activation d'un système de glissement de type $\langle 11\bar{2}0\rangle(1\bar{1}00)$.

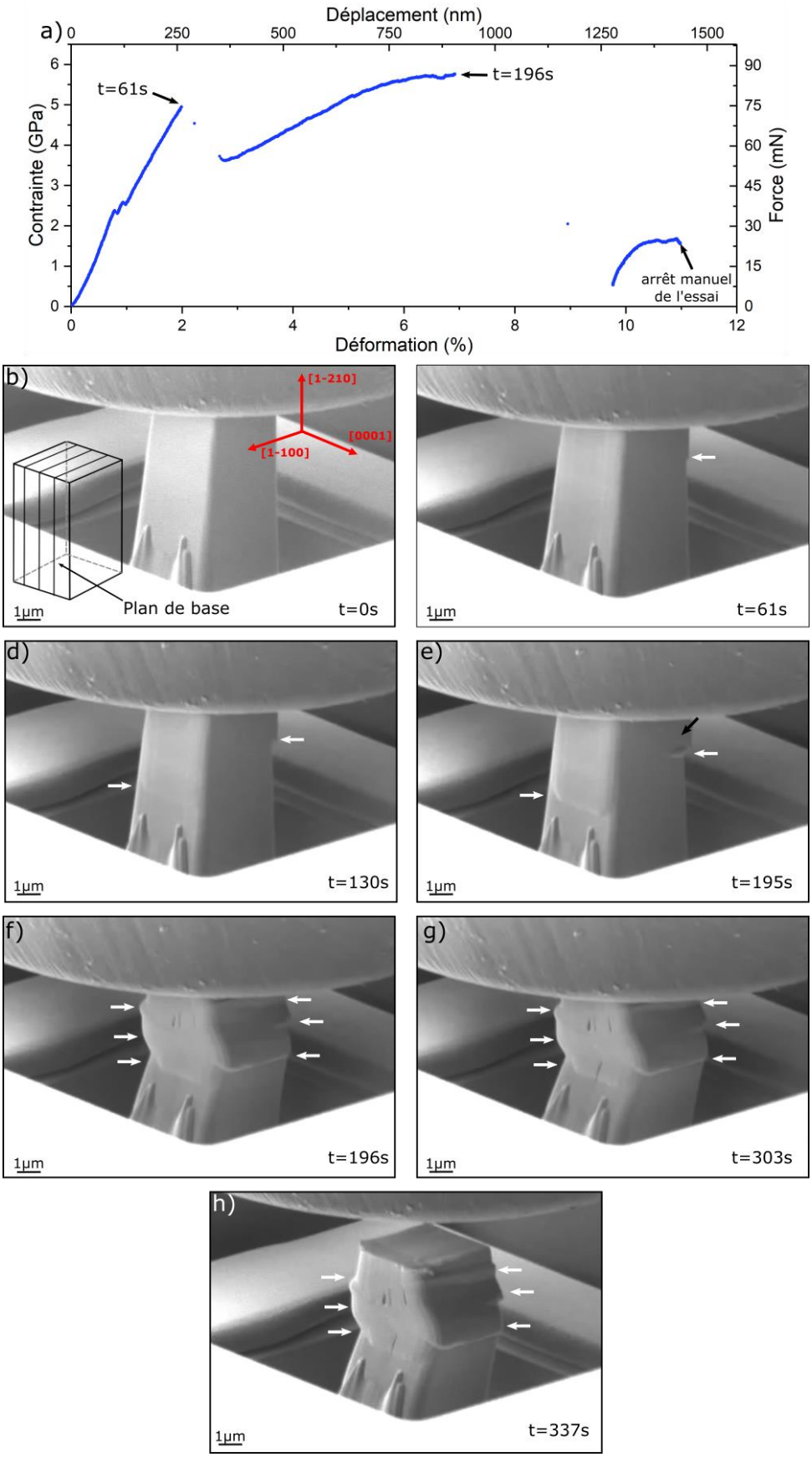


Figure 5-13 : a) Courbe de contrainte-déformation du micropilier P-Cr-90-034. Les différents temps caractéristiques sont indiqués. b)-h) Images MEB extraites de la vidéo obtenue lors de l'essai de compression. Les différents événements plastiques ont été représentés : b) début de l'essai de compression, c) apparition d'un défaut à droite, d)-e) prolongement du défaut, f) formation de différents domaines lors de la réorientation du micropilier, g) fin de la compression, h) image finale du micropilier après retrait du poinçon plat. Les flèches blanches montrent l'emplacement d'événements plastiques. L'insert en b) montre la configuration du plan de base.

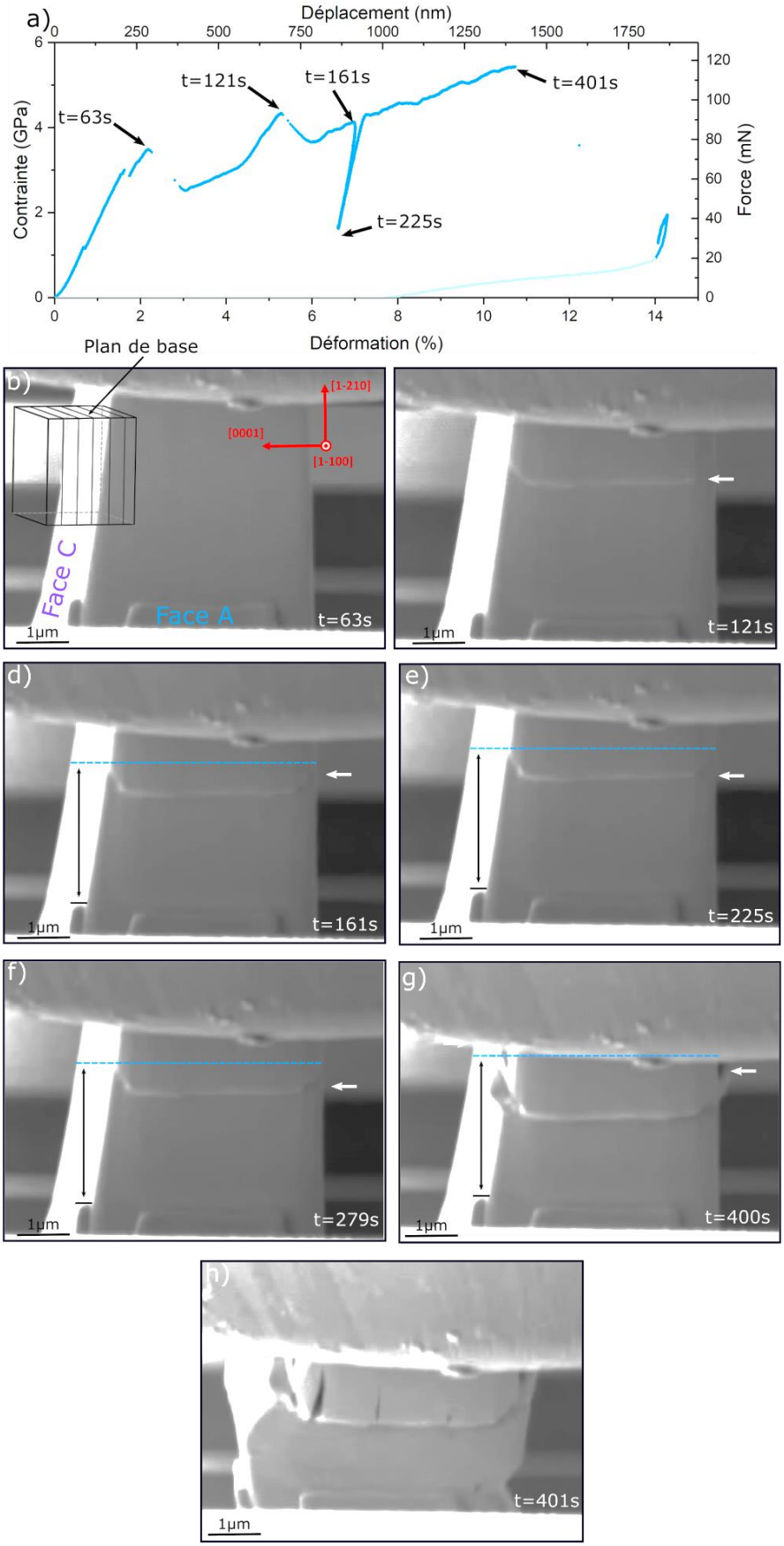


Figure 5-14 : a) Courbe de contrainte-déformation du micropilier P-Cr-90-022. Les différents temps caractéristiques sont indiqués. b)-h) Images MEB extraites de la vidéo obtenue lors de l'essai de compression. Les étapes de la croissance du cisaillement sont présentées :b) apparition du cisaillement sur la courbe, c) Visualisation de la marche, d) fin du premier cycle de compression, e) début du second cycle, f) croissance de la marche, g) fin de la croissance. h) Réorientation du micropilier. Les flèches blanches montrent l'emplacement du cisaillement. La ligne bleue est une référence afin d'observer l'évolution de la marche. L'insert en b) montre la configuration du plan de base.

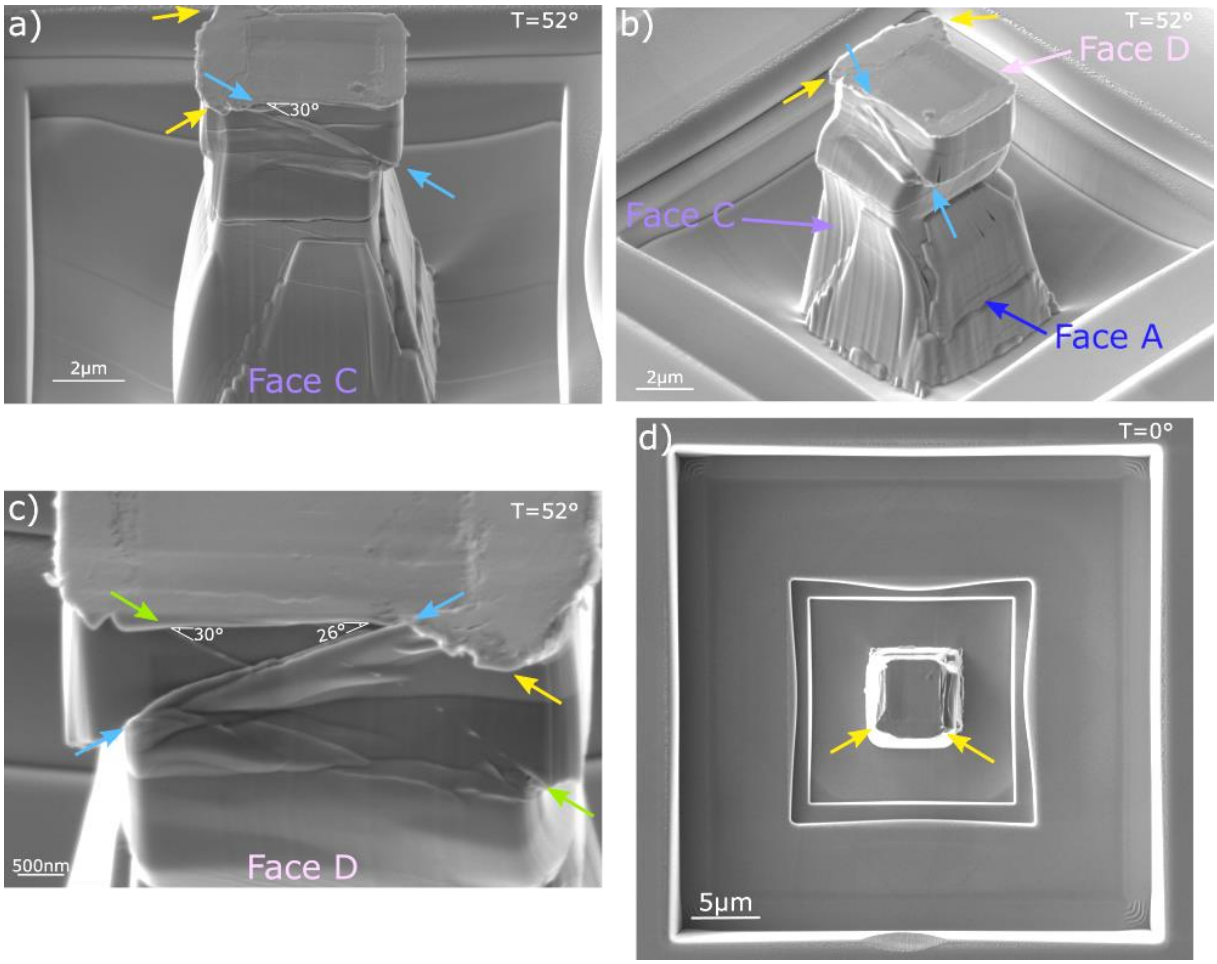


Figure 5-15 : Images MEB du micropilier P-Cr-90-022 suivant différentes orientations où un premier cisaillement est représenté par les flèches bleues et un second par les flèches vertes. L'écrasement du sommet est indiqué par les flèches orange. a)-c) : Vues tiltées à 52° et d) Vue du dessus avec T=0°.

Ce système de glissement n'a jamais été rapporté dans les phases MAX. Il est ici activé dans un cas bien particulier, où le facteur de Schmid est nul sur le système basal. De plus, la contrainte appliquée au moment de l'activation de ce système est de l'ordre de 5 GPa, ce qui correspond à une contrainte projetée sur le système en question de 2 GPa.

Cette contrainte est très élevée au regard de la cission critique résolue sur le glissement basal. Ce qui explique probablement que ce système de glissement n'ait jamais été rapporté dans la littérature à ce jour. On peut noter que ce phénomène est extrêmement reproductible puisqu'il a été observé sur l'ensemble des 16 micropiliers déformés dans l'orientation plan de base debout.

Si nous nous intéressons maintenant à la face D du micropilier (voir Figure 5-15c)), nous retrouvons le même défaut toujours identifié par des flèches bleues. L'angle mesuré est approximativement de 26° ce qui, aux incertitudes de mesure près, est cohérent avec les 30° mesurés sur la face C. On remarque également sur cette face, une deuxième trace de glissement, identifiée par des flèches vertes, également orientée à 30° de la surface du micropilier, mais symétrique de la première. Cette deuxième trace, probablement associée à du glissement dans un plan $(0\bar{1}10)$, est cisaillée en son milieu par la première. On peut donc estimer que la trace verte est apparue en premier, probablement au moment du premier saut de contrainte identifié sur la courbe à $t = 63\ s$, puis a été cisaillé lorsque le second plan de glissement $(1\bar{1}00)$ a été activé (à $t = 121\ s$). Comme l'analyse *in situ* n'a été effectuée que sur une seule face, il n'a pas pu être observé puisqu'il se trouvait sur la face B, opposée à la face observée.

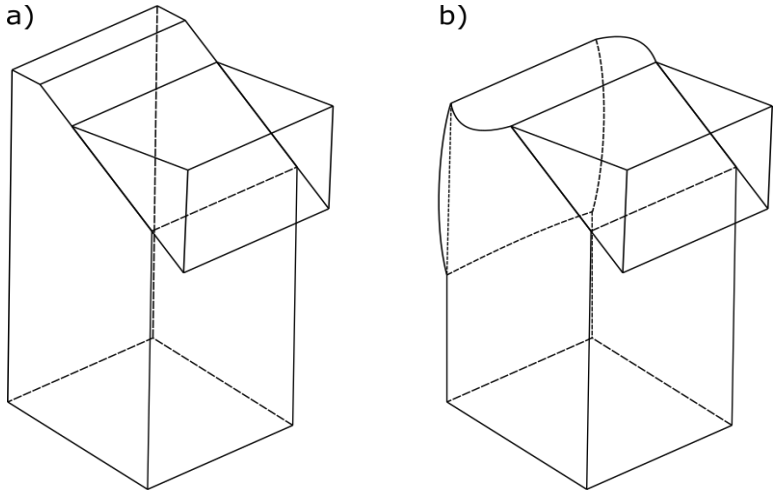


Figure 5-16 : Schémas de principe montrant la configuration : a) après cisaillement, b) après compression du sommet par le poinçon plat.

En revenant sur la Figure 5-13 et donc sur le micropilier P-Cr-90-034, on a noté un autre phénomène qui apparaît lors de l'évolution du cisaillement. Ce dernier est montré par les flèches blanches de gauche en Figure 5-13d) à $t = 130$ s et en Figure 5-13e) à $t = 195$ s. Cette observation a été effectuée, de nouveau, sur tous les micropiliers. Le schéma présenté en Figure 5-16 explique ce phénomène. Lors de l'activation du cisaillement, qui émerge systématiquement sur la surface de contact du micropilier, une partie du micropilier, glisse le long du plan $(1\bar{1}00)$. Une partie du sommet reste donc dans sa position initiale, ce qui crée une différence d'altitude entre sur le sommet du micropilier. L'écrasement de la partie plus haute par le poinçon amène à un « gonflement » latéral du micropilier sous cette partie et engendre aussi un excès de matière (flèches orange en Figure 5-15) sur le sommet.

Nous pouvons donc en conclure que la plasticité est initiée par l'activation d'un système de glissement dans un plan $(1\bar{1}00)$, probablement du $\langle 11\bar{2}0\rangle(1\bar{1}00)$. Ce dernier est activé pour une contrainte résolue très élevée, de l'ordre de 2 GPa, comparée à la contrainte résolue sur le système basal qui a pour valeur 350 MPa. Nous nous sommes placés dans une configuration qui inhibe le glissement basal, ce n'est donc pas surprenant que ce système de glissement n'ait pas été rapporté dans la littérature.

5.3.4. Mise en évidence du maclage de déformation dans le micropilier P-Cr-90-024

Nous proposons, dans cette partie, de rechercher le maclage de déformation dans le micropilier P-Cr-90-024. Au regard des résultats obtenus dans les chapitres précédents, nous nous attendons à retrouver ce mode de déformation. De surcroît, les étapes de déformation finales, montrées sur la Figure 5-11, la Figure 5-13 et sur la Figure 5-14, suggèrent fortement l'apparition du maclage de déformation. Des cartographies d'orientation cristallographique ont été réalisées grâce à la technique EBSD et ces données vont maintenant être analysées en faisant le parallèle avec les résultats *in situ*.

5.3.4.a) Analyse des données *in situ*

La Figure 5-17 montre la succession des événements plastiques qui sont survenus lors de la compression *in situ* du micropilier P-Cr-90-024, ainsi que la courbe de force-déplacement. Cette dernière montre que le micropilier a subi un essai de compression avec une décharge partielle à $t = 160$s et un rechargement à $t = 220$ s. Comme pour les micropiliers précédents, différents évènements correspondant à des sauts de contrainte sur la courbe en Figure 5-17a) peuvent être identifiés. Nous retrouvons ainsi le premier saut de contrainte à $t = 66$ s (Figure 5-17a)).

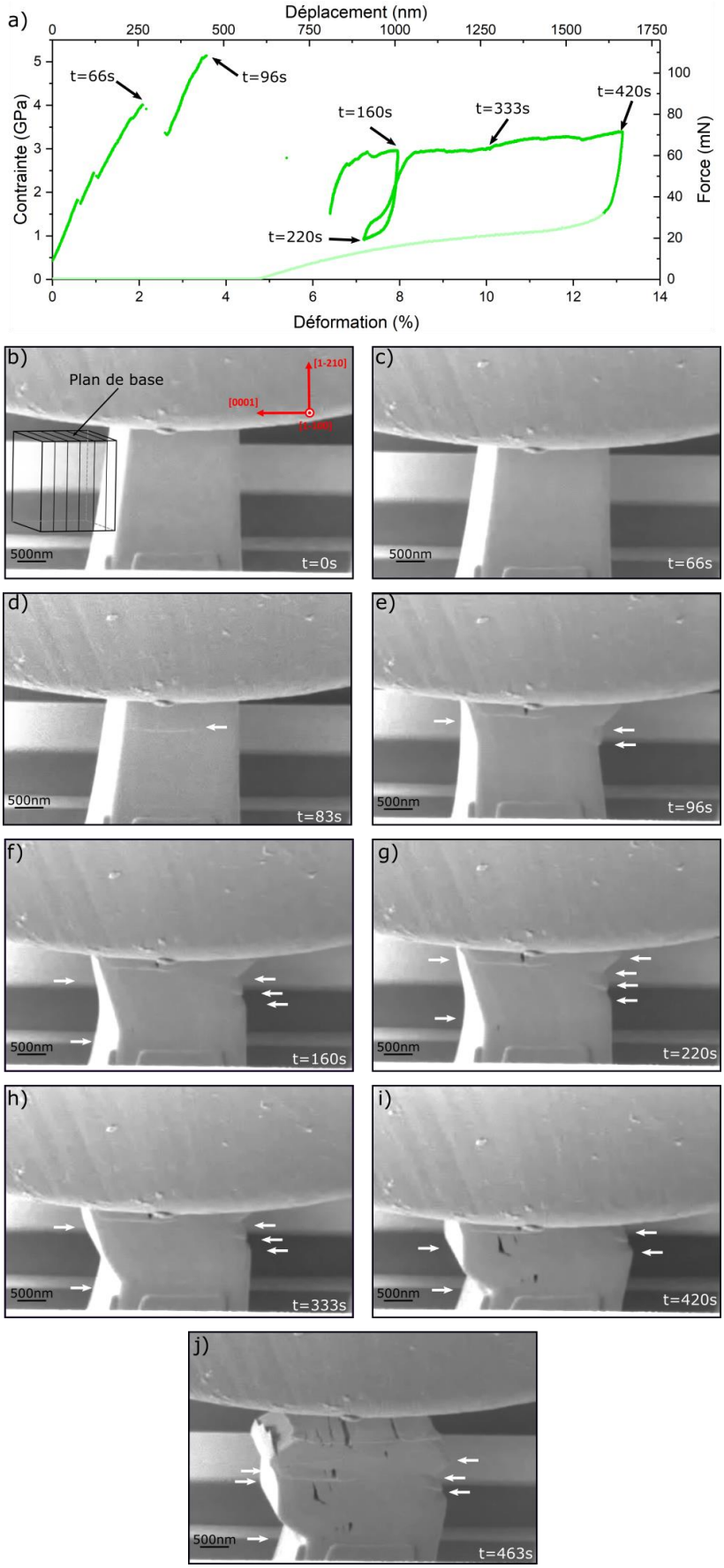


Figure 5-17 : a) Courbe de contrainte-déformation du micropilier P-Cr-90-024. Les différents temps caractéristiques ont été indiqués. b)-i) Images MEB in situ présentant les différents événements: b) début de l'essai de compression, c) apparition du glissement sur la face arrière, d) observation de la marche, e) réorientation brutale du micropilier, f) fin du premier cycle de compression, g) début du second cycle de compression, h) suite de la compression après réorientation, i) fin de l'essai. j) Image MEB finale du micropilier après retrait du poinçon plat. Les flèches blanches montrent des évènements plastiques survenus lors de l'essai de compression. L'insert en b) montre la configuration du plan de base.

On n'identifie pas de ligne de glissement sur l'image correspondante (voir Figure 5-17c)), probablement car elle émerge en face arrière (ce qui sera confirmé par les observations *post mortem*). Cette hypothèse est confirmée par l'observation en face avant de l'extrusion caractéristique à partir de $t = 83$ s, en Figure 5-17d). Pour $t = 96$ s, après avoir atteint une contrainte de 5 GPa, on observe une très forte chute de contrainte, correspondant à une déformation plastique massive du micropilier, caractérisée par des réorientations brutales montrées en Figure 5-17e).

Le micropilier, à la fin du premier cycle et au début du second est montré par la Figure 5-17f) et par la Figure 5-17g). La Figure 5-17h) et la Figure 5-17i) montrent la poursuite de l'essai de compression après la réorientation du micropilier où de nouvelles désorientations apparaissent. Dans un même temps, la contrainte d'écoulement reste sensiblement constante, à une valeur de 3 GPa, bien inférieure au 5 GPa atteint précédemment lors du chargement. La Figure 5-17j) montre l'allure finale du micropilier après retrait du poinçon plat.

La Figure 5-18 montre des images MEB de l'état final du micropilier après compression. La forme de ce dernier est similaire à celles des autres micropiliers, vus en Figure 5-11. En particulier, on retrouve *post mortem* les larges désorientations, impliquant une forte déformation plastique. On retrouve également sur la face qui était cachée en cours d'essai, la trace attendue, indiquée en verte, correspondant à l'activation du système de glissement $\langle 11\bar{2}0\rangle(1\bar{1}00)$ au moment de la première chute de contrainte à $t = 66$ s.

Une analyse sur les données d'orientation cristallographique par EBSD va être présentée, pour identifier la déformation et en particulier pour tester l'hypothèse de maclage des micropiliers lors de ces déformations.

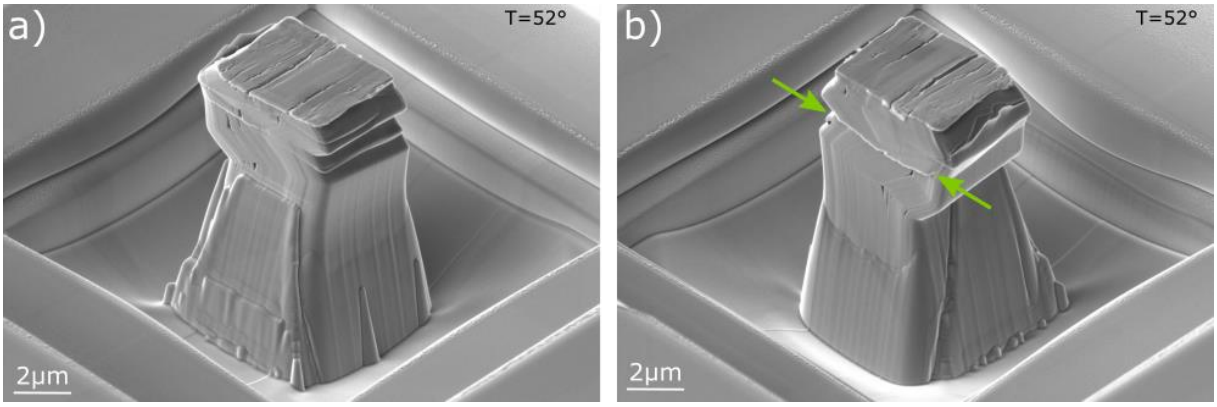


Figure 5-18 : Images MEB du micropilier P-Cr-90-024 après compression, suivant deux orientations. Les flèches vertes indiquent la marche générée par le système de glissement $\langle 11\bar{2}0\rangle(1\bar{1}00)$.

5.3.4.b) Première approche sur l'étude des données d'orientation cristallographique

La Figure 5-19a) est une image MEB de la face du micropilier P-Cr-90-024 sur laquelle a été réalisée l'expérience EBSD. Notons que l'EBSD n'a pas été effectuée directement sur cette face. Elle a d'abord dû être nettoyée au FIB avant de pouvoir la caractériser par EBSD. Il est donc plus juste de dire que l'EBSD a été réalisé au milieu du micropilier et non pas sur le devant d'une face. Toutefois, les défauts sont traversants dans le volume des micropiliers, comme montré en Figure 5-12. Cela signifie que les défauts vus sur la face du micropilier, montrés en Figure 5-19a), peuvent être corrélés avec les résultats obtenus sous EBSD. La Figure 5-19b) est l'image MEB de la face opposée à celle présentée en Figure 5-19a), symétrisée suivant un axe vertical afin d'observer la correspondance entre les défauts des deux faces. On observe bien, de nouveau que les défauts sont continus dans le volume.

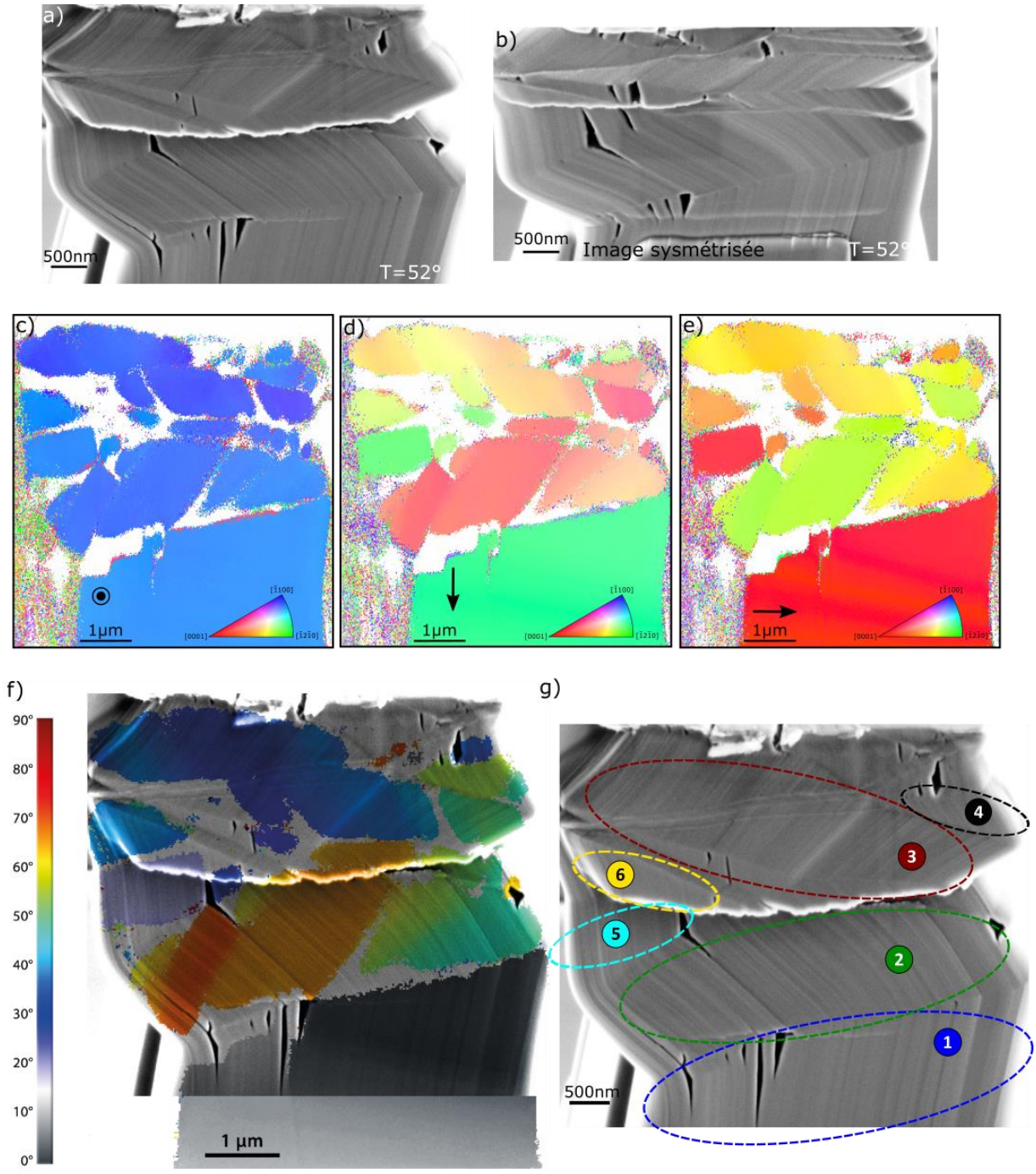


Figure 5-19 : a)-b) Images MEB, vues sous un tilt de 52°, de la zone caractérisée par EBSD suivant les deux côtés du micropilier. La technique EBSD a été réalisée sur la face du micropilier montrée en a). L'image MEB en b) représente la face opposée du micropilier. L'image a été symétrisée afin de voir la corrélation entre les deux faces. c)-e) Cartographies d'orientation (en vue plane) suivant : c) la normale au micropilier, d) l'axe de compression et e) l'axe parallèle au sommet. Les directions de projections sont indiquées sur chacune des cartographies. Le triangle standard d'indexation est aussi mis en insert sur les cartographies. f) Cartographie de désorientation, dont la référence est prise par rapport au bas du micropilier dans la zone non déformée, superposée à l'image MEB de la face analysée. L'image MEB a été étirée afin de correspondre à la cartographie de désorientation, qui est en vue plane. L'échelle des couleurs de la cartographie a pour valeur 0°-90°. g) Image MEB étirée de la face analysée en EBSD. Différentes zones peuvent être repérées et ont été indexées par un numéro.

La Figure 5-19c), la Figure 5-19d) et la Figure 5-19e) sont des cartographies d'orientation obtenues par EBSD sur le sommet du micropilier, endroit où la déformation s'est concentrée. Ces trois cartographies sont, respectivement, suivant la normale au micropilier, l'axe de compression et l'axe parallèle au sommet du micropilier. Les flèches noires indiquent la direction de la projection des données EBSD. La Figure 5-19d) et la Figure 5-19e) permettent de constater que la base du micropilier n'a pas subi de

désorientation et qu'elle est restée dans son orientation initiale. Au contraire, dans le reste du micropilier, on peut observer différents domaines désorientés. Certains d'entre eux se propagent sur toute la largeur du micropilier. La Figure 5-19c), la Figure 5-19d) et la Figure 5-19e) sont similaires aux cartographies d'orientation obtenues dans la phase MAX Ti_2AlN en Chapitre 3. En effet, la Figure 5-19c) est beaucoup moins contrastée, que les autres cartographies d'orientation, signifiant que les domaines observés sont désorientés les uns des autres, mais qu'ils présentent des normales similaires. De façon similaire aux résultats présentés en Chapitre 3, les domaines sont essentiellement liés à des rotations autour de la normale au micropilier.

La Figure 5-19f) est une superposition entre l'image MEB de la face du micropilier et une cartographie de désorientation, dont la référence est prise par rapport à l'orientation initiale du micropilier, *i.e.* dans la base. L'échelle des couleurs a pour intervalle 0°-90°. On peut observer que chaque forte désorientation de la cartographie correspond bien aux changements de direction.

La Figure 5-19g) est l'image MEB de la face du micropilier analysée en EBSD, qui a été étirée (pour compenser l'angle d'observation) et ainsi simuler une vue plane comparable à celle des cartographies EBSD. Les différents domaines, identifiés sur les cartographies d'orientations, sont identifiés et numérotés. Le domaine numéro 1 correspond à la base non déformée du micropilier. Les lignes de glissement sont parfaitement visibles sur la Figure 5-19g) et elles permettent de faire un découpage en six domaines distincts. De plus, les lignes de glissement semblent se désorienter de manière très prononcée et suivant un angle élevé, environ 50° entre les différents domaines. On peut aussi constater que les lignes de glissement ont une orientation similaire dans les domaines 2 et 4. La zone 1 et le domaine 5 ne possèdent, l'un par rapport à l'autre, qu'une légère désorientation dans leurs lignes de glissement.

5.3.4.c) Recherche du maclage de déformation de famille {11-24}

La Figure 5-20a) présente une cartographie de désorientation, dont la référence est prise par rapport à l'orientation initiale du micropilier, *i.e.* la zone 1. Les différents domaines ont été indiqués par leurs numéros sur la cartographie. Les zones en blancs correspondent aux pixels qui n'ont pu être indexés. Un gradient de désorientation est présent dans les domaines 2 et 3. C'est pour cette raison qu'ils ont été subdivisés en deux. Nous nous intéresserons, dans un premier temps, à la partie située à droite de la cartographie. Les angles de désorientation entre les quatre domaines sont indiqués sur la figure par les flèches noires. On peut observer que ces angles sont élevés et ils ont pour valeur 49° ou 81, respectivement entre la zone 1 et le domaine 2 et entre les domaines 2, 3 et 4.

La Figure 5-20b) présente un profil de désorientation par rapport à l'origine, mesuré le long du segment de droite tracé de la zone 1 au domaine 4, visible sur la Figure 5-20a). Il donne l'angle de désorientation des domaines 2a, 3a et 4 par rapport à la zone 1. Le code couleur du trait correspond à celui du profil. Par exemple, les points bleus du trait correspondent aux points bleus sur le profil. Pour une facilité de lecture, les numéros des différents domaines ont été rapportés sur le profil. Nous pouvons ainsi constater que les domaines 2a, 3a et 4 possèdent le même angle de désorientation par rapport à la zone 1, à savoir 49°. On peut aussi observer que la désorientation entre chaque domaine est abrupte et sans gradient, mais qu'elle est constante à l'intérieur des domaines. Les données EBSD permettent de connaître toute l'orientation cristallographique. Il est ainsi possible de connaître l'orientation de la maille dans chacun des domaines. Un schéma de ces mailles a été rapporté sur le profil. On constate que même si les domaines 2a, 3a et 4 possèdent la même désorientation avec la zone 1, ils ne sont pas tous dans la même orientation cristallographique.

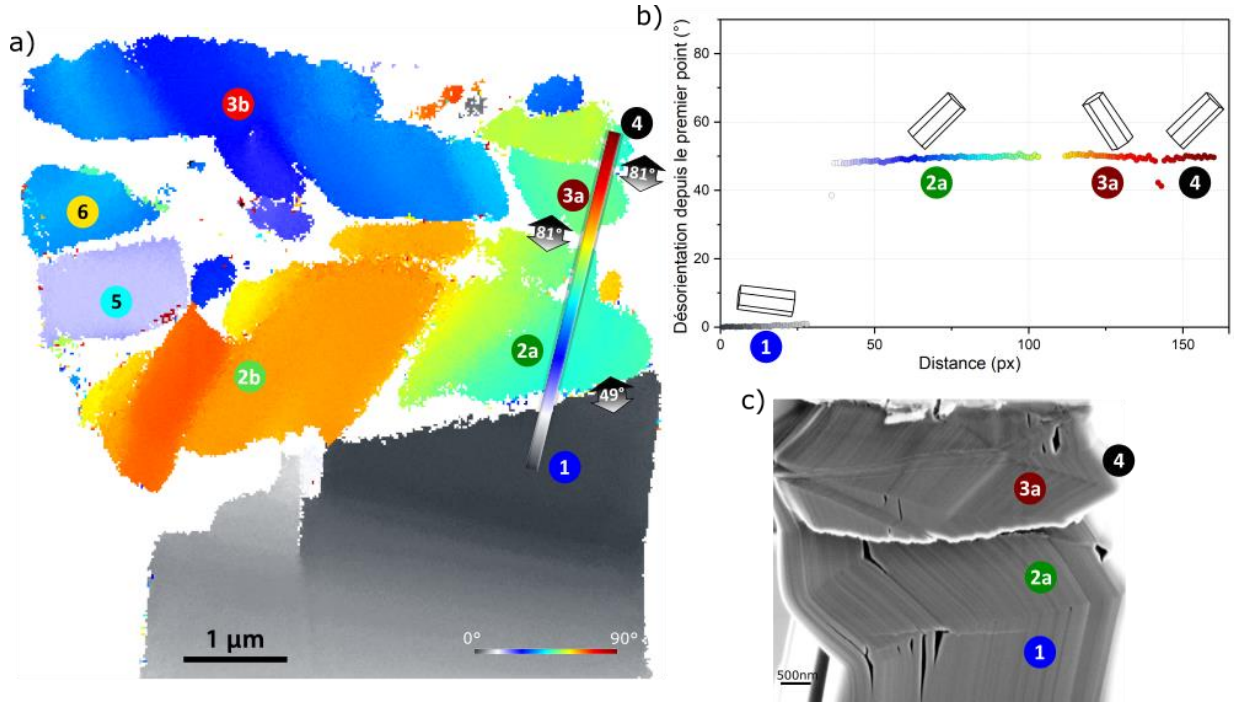


Figure 5-20 : a) Cartographie de désorientation dont la référence est prise dans la zone 1. L'échelle des couleurs a pour intervalle 0°-90°. Les différents domaines ont été numérotés. Les désorientations entre chaque domaine sont indiquées par les flèches noires. b) Profil de désorientation pris par rapport à l'origine correspond au trait de couleur sur la cartographie. Le code couleur du profil correspond à celui du trait. L'orientation de la maille cristallographique est indiquée sur le profil pour chaque domaine. c) Image MEB étirée de la face du micropilier où la technique EBSD a été réalisée. Les zones y sont répertoriées.

Pour rappel, l'angle de désorientation induit par une macle de famille $\{11\bar{2}4\}$ est de 48,2° pour le Cr_2AlC (voir Tableau 5-1), ce qui concorde avec les angles de désorientations trouvés en Figure 5-20 entre les domaines 2a, 3a et 4 et la zone 1. Nous nous proposons maintenant d'analyser les désorientations induites lors de la compression afin de montrer que les domaines 2a, 3a et 4 sont tous en relation de maclage de type $\{11\bar{2}4\}$ avec le cristal initial. La Figure 5-21 présente l'étude effectuée sur la partie droite du micropilier, à savoir sur les domaines 2a, 3a et 4.

Les trois critères pour la vérification du maclage (Mason et al., 2002; Wright and Larsen, 2002) ont déjà été définis dans les chapitres précédents, ils sont, pour rappel :

- l'angle de désorientation entre le cristal maclé et le cristal parent,
- la normale K_1 commune aux deux cristaux,
- la trace du plan de maclage qui doit coïncider avec le joint de forte désorientation.

Famille de macle	Angle de désorientation pour le Cr_2AlC
$\{11\bar{2}1\}$	12,7°
$\{11\bar{2}2\}$	25,2°
$\{11\bar{2}4\}$	48,2°
$\{10\bar{1}1\}$	21,9°
$\{10\bar{1}2\}$	42,3°
$\{10\bar{1}3\}$	60,3°

Tableau 5-1 : Tableau des angles de désorientation pour différentes familles de macle dans le Cr_2AlC.

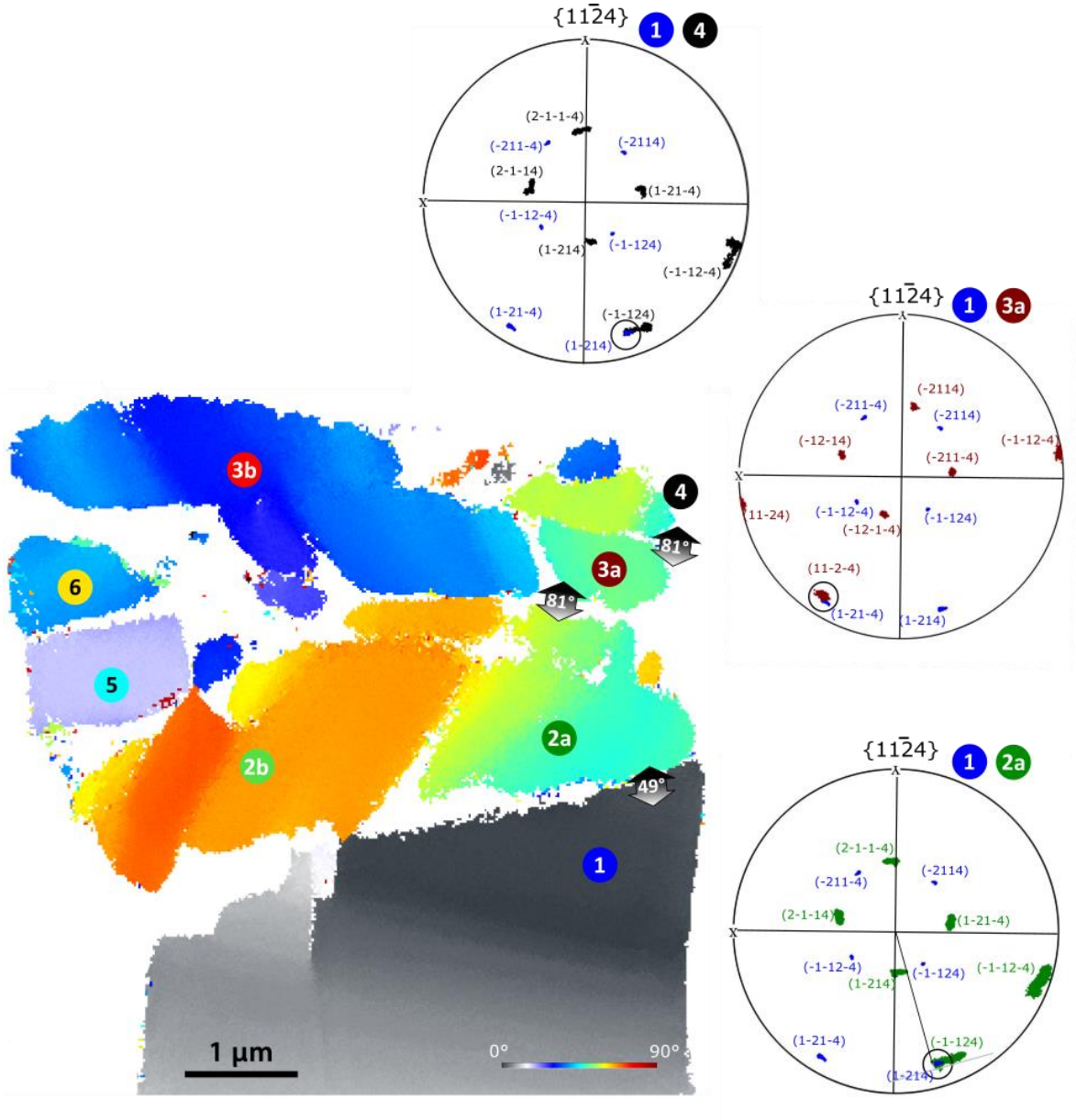


Figure 5-21 : Cartographie de désorientation dont la référence est la zone 1. L'échelle des couleurs a pour intervalle 0°-90°. Les figures de pôles $\{11\bar{2}4\}$ des domaines 2a, 3 et 4 par rapport à la zone 1 sont mis en avant. La figure de pôles de la zone 1 a été prise sur le haut de la zone 1, dans la zone la plus foncée. Le pôle commun aux deux domaines est entouré en noir. Le joint entre la zone 1 et le domaine 2a est indiqué sur la figure de pôle, en gris clair, tout comme sa trace, en noir.

L'angle de désorientation vient d'être vérifié.

Intéressons-nous maintenant aux figures de pôles pour tenter d'identifier un pôle commun entre les domaines 2a, 3a et 4 avec la zone 1. La Figure 5-21 montre les figures de pôles $\{11\bar{2}4\}$ entre les domaines 2a, 3a et 4 avec la zone 1. On observe un étalement des pôles des trois domaines, signe d'une désorientation interne importante. Toutefois, nous pouvons constater que le pôle commun entre les domaines et la zone 1 se trouve sur l'extrémité de l'arc. À noter que les mêmes figures de pôle ont également été réalisées, en ne considérant que le bord droit de chacun des domaines et le pôle commun entre les domaines 2a et la zone 1 est le $(1\bar{2}14)_1$, indexé par rapport à l'orientation initiale du micropilier, de même qu'entre le domaine 4 et la zone 1. Celui entre le domaine 3a et la zone 1 est le $(1\bar{2}1\bar{4})_1$.

	$(11\bar{2}4)$	$(\bar{1}2\bar{1}4)$	$(\bar{2}114)$	$(\bar{1}\bar{1}24)$	$(1\bar{2}14)$	$(2\bar{1}\bar{1}4)$
$(11\bar{2}4)$	-	47,12°	82,84°	83,6°	82,84°	47,12°
$(\bar{1}2\bar{1}4)$	-	-	47,12°	82,84°	**83,6°**	82,84°
$(\bar{2}114)$	-	-	-	47,12°	82,84°	83,6°
$(\bar{1}\bar{1}24)$	-	-	-	-	47,12°	82,84°
$(1\bar{2}14)$	-	-	-	-	-	47,12°
$(2\bar{1}\bar{1}4)$	-	-	-	-	-	-

Tableau 5-2 : Angles de désorientation entre les variants de la famille de macle $\{11\bar{2}4\}$.

Le troisième critère, à savoir la trace du joint testé, ne peut être vérifié que pour le domaine 2a, puisque c'est le seul qui possède un joint en commun avec la zone 1. Le joint a été tracé sur la figure de pôle en gris clair et sa trace (représentée par le trait noir) coïncide avec la trace du plan de maclage.

Nous pouvons donc en conclure que les domaines 2a, 3a et 4 sont des variants de macle $\{11\bar{2}4\}$ successifs par rapport au cristal initial. Nous allons maintenant vérifier la validité de cette analyse en examinant les angles de désorientation que forment ces variants les uns par rapport aux autres. Le Tableau 5-2 répertorie les différents angles de désorientation entre les variants de la famille de macle $\{11\bar{2}4\}$ pour Cr_2AlC. On peut constater que l'angle de désorientation entre le variant $(1\bar{2}14)$ et le variant $(1\bar{2}1\bar{4})$ a pour valeur 83,6°. D'après la Figure 5-21, les angles de désorientation entre les domaines 2a-3a et 3a-4 sont de 81°. Ces angles sont en très bon accord avec la valeur théorique et ils donnent une preuve supplémentaire du maclage de famille $\{11\bar{2}4\}$.

Nous pouvons en conclure que les domaines 2a, 3a et 4 sont en relation de maclage de type $\{11\bar{2}4\}$ avec la zone 1. Deux variants $\{11\bar{2}4\}$ ont ainsi pu être mis en évidence. Dans le chapitre précédent, nous avons aussi montré que l'indentation sphérique dans les monocristaux de Cr_2AlC engendrait du maclage de déformation de famille $\{11\bar{2}4\}$. Les résultats, présentés dans cette partie, consolident donc fermement le fait que Cr_2AlC et donc les phases MAX peuvent se déformer par maclage lorsque le glissement dans le plan de base ne peut être activé.

5.3.4.d) Désorientation à l'intérieur des bandes maclées

On s'est intéressé, jusqu'à maintenant, à la partie droite du micropilier. Nous allons maintenant étudier le reste de la cartographie de désorientation. Pour rappel, nous avons continué de déformer le micropilier de 7 % après l'apparition du maclage, voir Figure 5-17a), sans voir apparaître de nouvelles zones désorientées. Du glissement dans le plan de base a donc dû être généré. En effet, les zones maclées sont dans une orientation plus favorable à ce type de glissement simple, comparé à l'orientation initiale du micropilier. De nombreuses lignes de glissement sont visibles sur les faces du micropilier, à l'intérieur des bandes maclées, voir Figure 5-19.

La Figure 5-22 est une cartographie de désorientation, dont la référence est prise dans la zone 1. Les profils des angles de désorientation sont réalisés par rapport à l'origine des bandes maclées 2 et 3. Ces profils sont calculés suivant les traits de couleur présents sur la cartographie. Les différents domaines ont été numérotés sur les profils pour plus de clarté.

À l'intérieur des bandes, on peut observer, de la droite vers la gauche de l'image, des désorientations continues allant jusqu'à une vingtaine de degrés. Ces désorientations sont différentes de celles observées en Figure 5-20. En effet, en Figure 5-22, la valeur des angles (inférieur à 20°) ainsi que l'allure

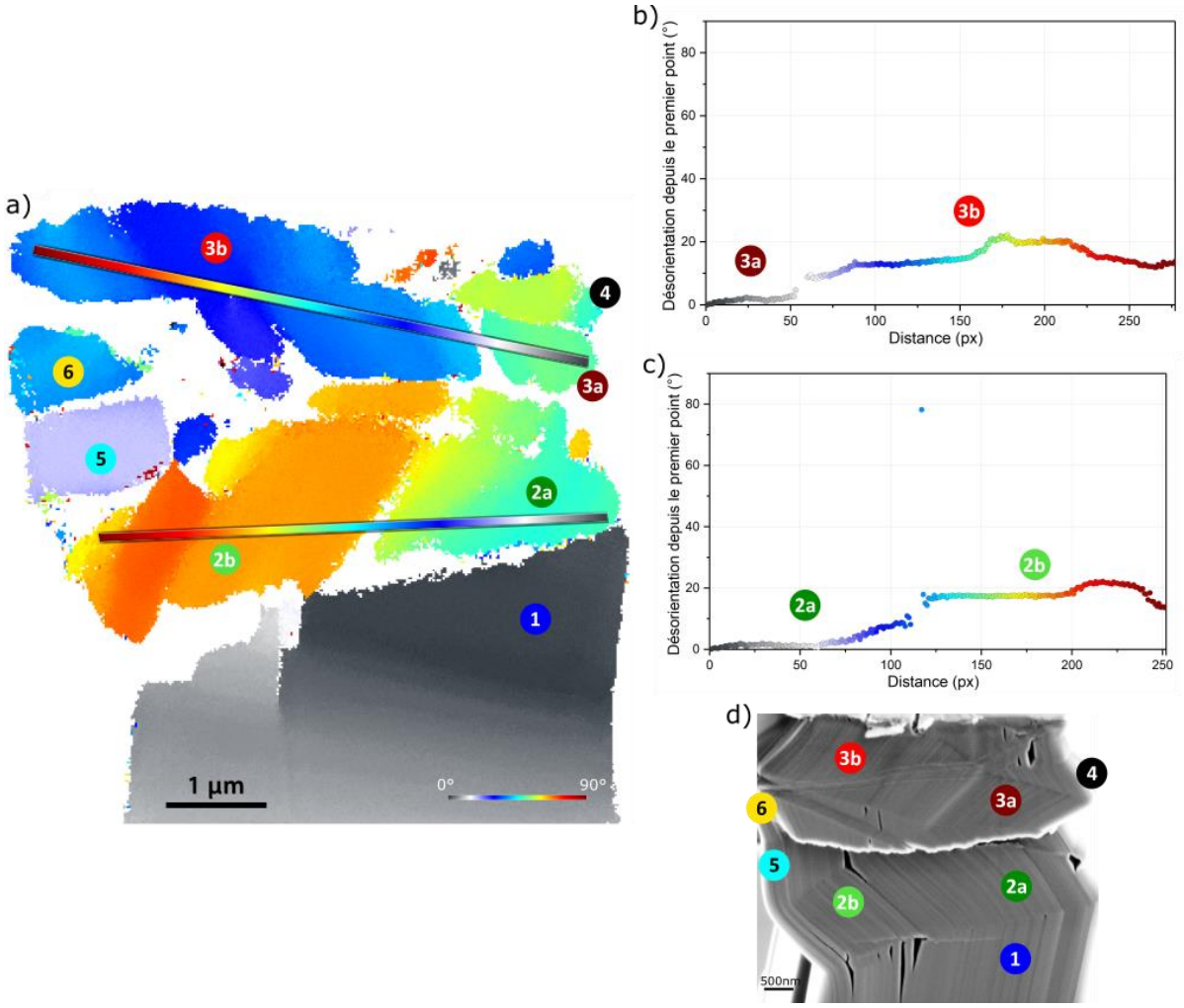


Figure 5-22 : a) Cartographie de désorientation avec comme référence la zone 1. L'échelle des couleurs a pour intervalle 0°-90°. b) Profil des angles de désorientation par rapport à l'origine de la bande de macle 2. c) Profil des angles de désorientation par rapport à l'origine de la bande de macle 3. Les traits de couleurs correspondent de nouveau aux profils. Les différents domaines correspondant aux angles de désorientation sont indiqués sur les profils. d) Image MEB étirée de la face du micropilier où la technique EBSD a été réalisée. Les différentes zones y sont répertoriées.

des profils, qui montrent une désorientation progressive, font penser à des murs de dislocations, comme dans les observations réalisées sur Ti_2AlN en Chapitre 3.

Lors de la compression du micropilier, la déformation a été, tout d'abord, massivement accommodée par maclage, puis les macles ont continué à croître jusqu'à se que les joints de macle se rejoignent. Comme le maclage a induit une réorientation du plan de base, qui n'est alors plus parallèle à l'axe de déformation, le système de glissement basal a pu être activé, et de nombreuses dislocations se sont développées à l'intérieur des macles, induisant une désorientation importante des bandes maclées 2 et 3. C'est pour cette raison qu'un gradient de désorientation est visible sur les cartographies de désorientation dans ces deux domaines. Pour rappel, la contrainte était de 5 GPa lors de l'apparition du maclage. Lorsque le cristal s'est réorienté, le plan de base s'est alors retrouvé à 45° de la surface, comme dans le cas des micropiliers P-Cr-45-051 et P-Cr-45-053 analysés dans le début du chapitre. Mais dans le cas présent, la contrainte est très supérieure à celle de ces deux micropiliers qui était environ de 500 MPa. Le glissement basal a donc dû apparaître et se développer rapidement dans les zones maclées, induisant une contrainte d'écoulement plus faible que lors de la formation du maclage

5.3.4.e) Mise en évidence du maclage de type {11-24} et {11-22}

Nous nous proposons maintenant d'analyser la désorientation qui est survenue sur le côté gauche du micropilier, *i.e.* entre les domaines 2b, 3b, 5 et 6. La Figure 5-23 représenta à nouveau une cartographie de désorientation, dont la référence est prise dans la zone 1. L'angle de désorientation entre les domaines 2b et 5 est de 48°. Celui entre les domaines 5 et 3b est donné par le profil des angles de désorientation par rapport à l'origine, présent sur la Figure 5-23, et a pour valeur 48°. Pour rappel, les domaines 2a et 3a sont en relation de maclage de type $\{11\bar{2}4\}$ avec la zone 1 (Figure 5-21). Le numéro 5 est dans une orientation très similaire à la zone 1, à de faibles désorientations près. Ce résultat se voit sur les lignes de glissement en Figure 5-19. Le domaine 5 n'a donc probablement pas maclé.

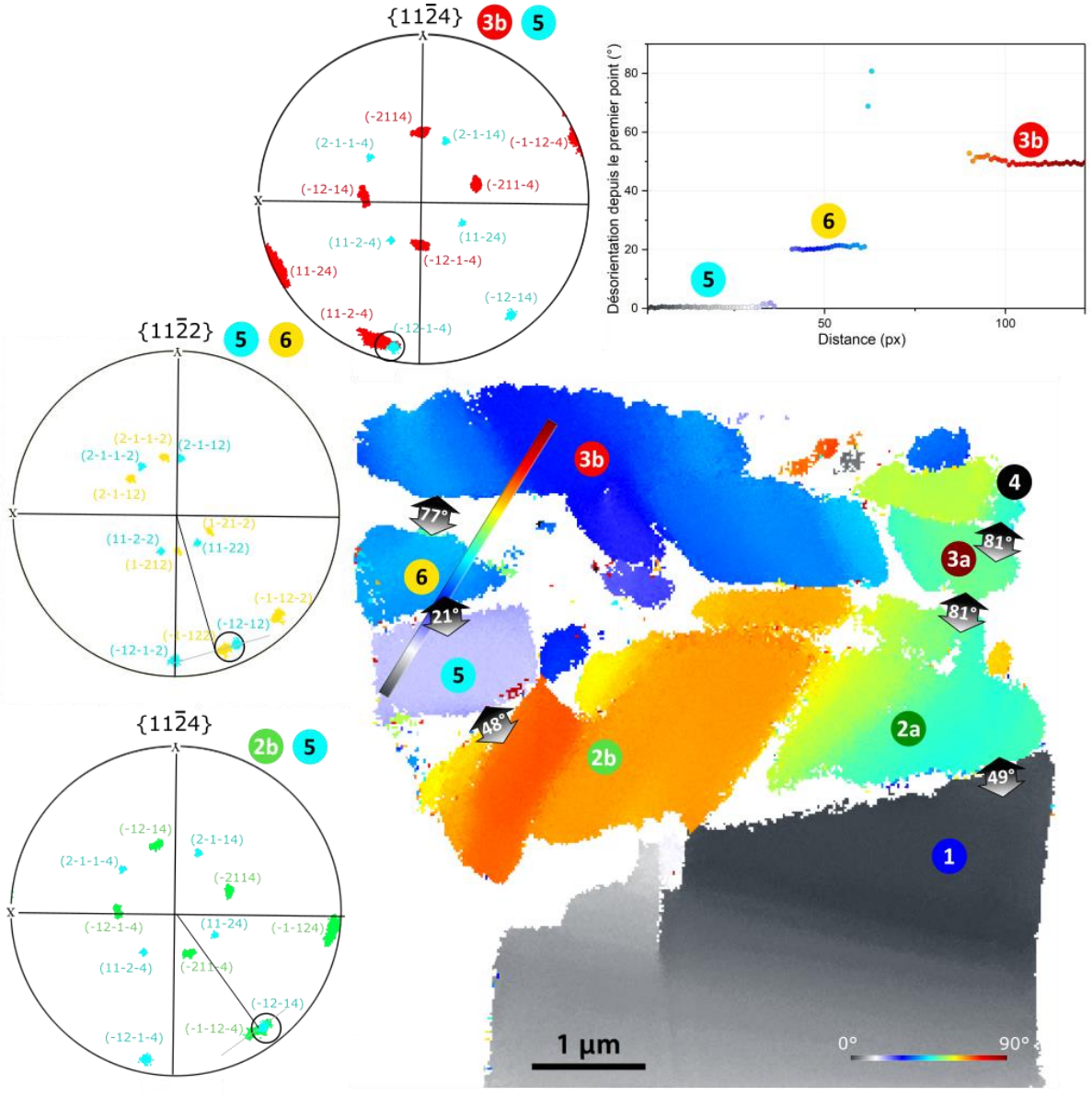


Figure 5-23 : Cartographie de désorientation dont la référence est prise dans la zone 1. L'échelle des couleurs a pour intervalle 0°-90°. Les figures de pôles $\{11\bar{2}4\}$ entre les domaines 2b-5 et 3b-5 sont mises en avant, tout comme la figure de pôle $\{11\bar{2}2\}$ entre les domaines 5 et 6. Le pôle commun est entouré en noir sur les figures de pôles et le joint entre les domaines est indiqué par le trait gris et sa trace par le trait noir. Le profil des angles de désorientation par rapport à l'origine entre les domaines 5, 6 et 3b est aussi présent. Le profil correspond au trait coloré présent sur la cartographie. Les numéros des différents domaines sont aussi indiqués sur le profil.

	$(11\bar{2}4)$	$(\bar{1}2\bar{1}4)$	$(\bar{2}114)$	$(\bar{1}\bar{1}24)$	$(1\bar{2}14)$	$(2\bar{1}\bar{1}4)$
$(11\bar{2}2)$	23°	41,42°	64,37°	73,4°	64,37°	41,42°
$(\bar{1}2\bar{1}2)$	41,42°	23°	41,42°	64,37°	73,4°	64,37°
$(\bar{2}112)$	64,37°	41,42°	23°	41,42°	64,37°	73,4°
$(\bar{1}\bar{1}22)$	73,4°	64,37°	41,42°	23°	41,42°	64,37°
$(1\bar{2}12)$	64,37°	**73,4°**	64,37°	41,42°	23°	41,42°
$(2\bar{1}\bar{1}2)$	41,42°	64,37°	73,4°	64,37°	41,42°	23°

Tableau 5-3 : Angles de désorientation entre les différents variants des familles de macle $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}4\}$.

Sur la Figure 5-23 se trouvent aussi les figures de pôles $\{11\bar{2}4\}$ réalisées entre les domaines 2b-5 et 3b-5. Les pôles communs à ces domaines sont entourés en noirs sur les deux figures de pôles. Le pôle commun entre les domaines 2b et 5 est le $(\bar{1}2\bar{1}4)_5$, indexé par rapport au domaine 5 et celui entre 3b et 5 est le $(\bar{1}2\bar{1}\bar{4})_5$.

De plus, le joint entre les domaines 2b et 5 a été reporté sur la figure de pôle, en gris, et la trace de se joint (trait noir) coïncide avec le plan de maclage. Comme le domaine 3b ne possède pas de joint en commun avec le domaine 5, cette vérification n'a pas pu être réalisée.

Nous pouvons en conclure que malgré la désorientation présente dans ces grandes bandes maclées, voir Figure 5-22, ces dernières se trouvent toujours en relation de maclage de type $\{11\bar{2}4\}$ avec l'orientation initiale du micropilier.

L'angle de désorientation entre les domaines 5 et 6 est de 21°, ce qui ne correspond pas à du maclage de type $\{11\bar{2}4\}$. En revanche, cet angle pourrait correspondre à du maclage de famille $\{11\bar{2}2\}$. L'angle théorique pour ce type de maclage dans la phase MAX Cr_2AlC est de 25,2°, voir Tableau 5-1.

Une troisième figure de pôle est ainsi présente sur la Figure 5-23, la $(11\bar{2}2)$ entre les domaines 5 et 6. Un pôle commun est entouré en noir, il s'agit du $(\bar{1}2\bar{1}2)_5$, indexé par rapport au domaine 5. De plus, la trace de joint (en noir) correspond bien au plan de maclage. Le joint entre les deux domaines a été ajouté sur la figure de pôle par le trait gris.

Enfin, le Tableau 5-3 donne les angles de désorientation entre les différents variants des familles de macle $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}4\}$. On peut noter que l'angle de désorientation théorique entre un variant $(\bar{1}2\bar{1}4)$ et un variant $(\bar{1}2\bar{1}2)$ est de 73,4°. La Figure 5-23 donne un angle de 77° entre les domaines 3b et 6, qui est en bon accord avec la théorie.

Tous ces résultats permettent de dire que le domaine 6 est en relation de maclage de type $\{11\bar{2}2\}$ avec le domaine 5. Cette famille de maclage est géométriquement nécessaire afin d'accommoder la déformation tout en résolvant les problèmes d'incompatibilités géométriques dus à un seul type de maclage.

Par ailleurs, il est à noter que les macles de familles $\{11\bar{2}2\}$ et $\{11\bar{2}4\}$ possèdent le même cisaillement (Yoo, 1981). Il n'est donc pas surprenant d'activer ces deux systèmes de maclage au sein d'un même micropilier. De plus, ces deux systèmes de maclage ont été mis en évidence dans les chapitres précédents le maclage de famille $\{11\bar{2}2\}$ pour la phase MAX Ti_2AlN et celui de type $\{11\bar{2}4\}$ pour la phase MAX Cr_2AlC.

5.3.4.f) Proposition de scénario explicatif de la formation des macles

La Figure 5-24 propose un scénario pour la formation des différentes macles de déformation générées lors de la compression du micropilier. La Figure 5-24a) montre l'orientation initiale du micropilier avec les lignes noires, qui correspondent aux traces du plan de base. Lors de la compression du micropilier, afin d'accommoder la déformation une première macle de famille $\{11\bar{2}4\}$ a été générée proche de la surface, voir Figure 5-24b). Ensuite, comme le montre la Figure 5-24c), un second variant de type $\{11\bar{2}4\}$ est survenu. La raison probable, expliquant l'apparition de ces deux variants, par ailleurs totalement symétriques l'un de l'autre par rapport à l'axe de compression, est liée à la friction du sommet du micropilier avec le poinçon plat, qui l'empêche de se déplacer latéralement. L'activation de deux variants symétriques permet de conserver ainsi l'axe de compression.

Tout au long de la déformation, les macles continuent de croître en générant des murs de dislocations en leurs seins. Puis, à la fin de la compression une nouvelle macle de famille $\{11\bar{2}4\}$ a été générée ainsi qu'une de type $\{11\bar{2}2\}$, afin d'accommoder toute la déformation ainsi que de paliers les incompatibilités géométriques, voir Figure 5-24d).

La Figure 5-24e) est une image MEB du micropilier sur laquelle est superposée la cartographie de désorientation, dont la référence est prise par rapport à l'orientation initiale du micropilier. Cette

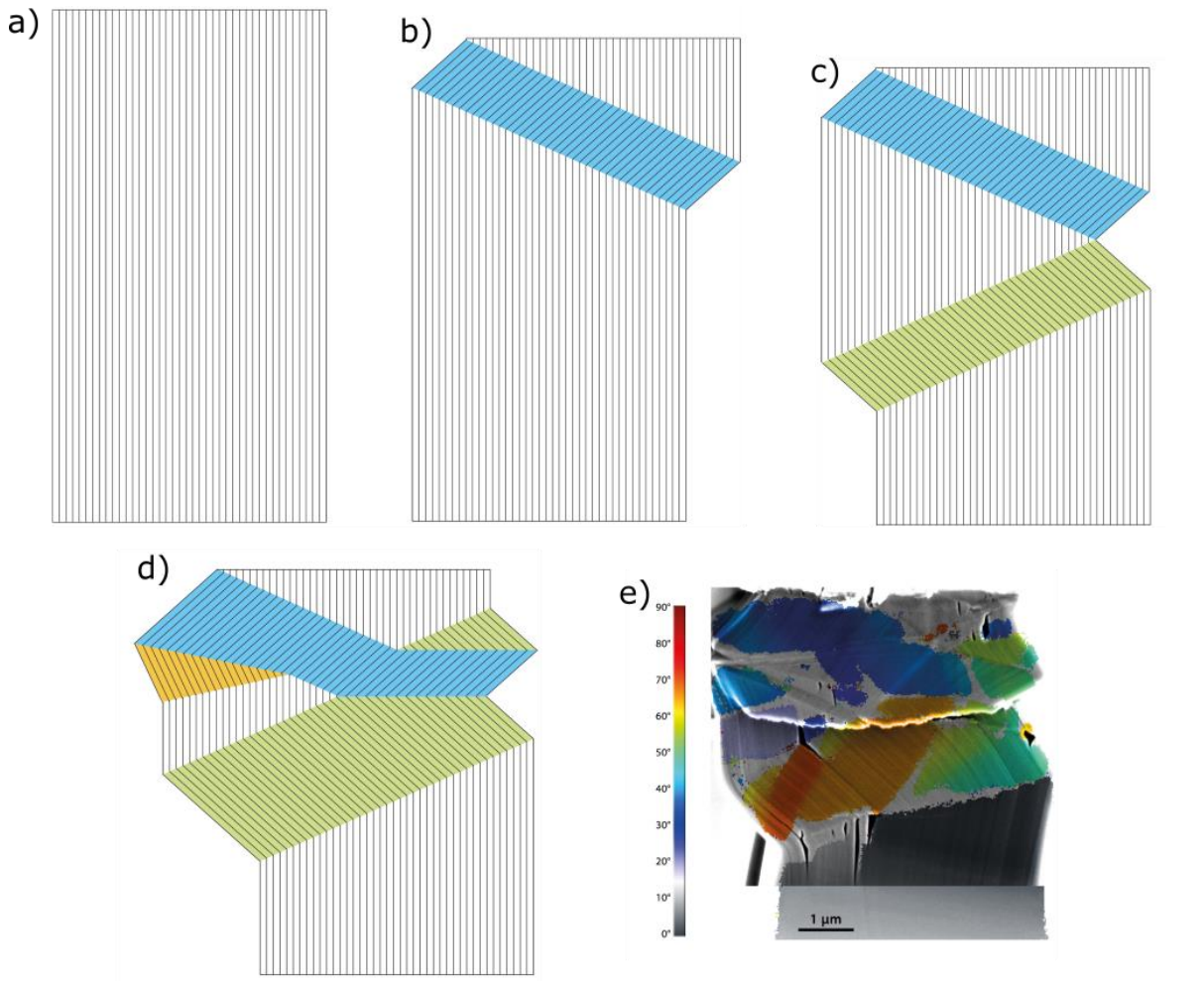


Figure 5-24 : a)-d) Schéma proposant la formation des différentes macles tout au long de la déformation. Les bandes verte et bleue correspondent aux macles de type $\{11\bar{2}4\}$ et la bande jaune à la macle de famille $\{11\bar{2}2\}$. Les lignes noires représentent la trace du plan de base. e) Cartographie de désorientation, dont la référence est prise dans la zone 1, superposée à l'image MEB du micropilier, qui a été étiré afin de correspondre à la vue plane de la cartographie.

figure permet de voir la corrélation entre le schéma final (Figure 5-24d)) et les désorientations présentes dans le micropilier.

Nous pouvons conclure, que lors de la compression du micropilier, trois macles de famille $\{11\bar{2}4\}$, constituées de deux variants, ont été générées suivie d'une macle de famille $\{11\bar{2}2\}$. Les murs de dislocations se trouvent à l'intérieur des deux plus grosses bandes maclées. En effet, dès que le cristal est orienté de manière favorable pour le glissement basal, l'accommodation des déformations ne se fait plus que de cette façon, comme le montrent les nombreuses lignes de glissement sur les images MEB du micropilier, voir Figure 5-19a) et Figure 5-19b).

5.4. Synthèse et conclusion

L'étude de ce chapitre reposait la déformation de micropiliers de Cr_2AlC monocristallin dans deux orientations différentes : plan de base à 45° de la surface ou plan de base debout. Dans le cas des micropiliers, dont le plan de base se situait à 45° du sommet, les essais de compression ont montré un comportement classique pour les phases MAX. À savoir une déformation plastique par activation du système de glissement basal. Ce résultat était attendu, puisque la configuration correspond à un facteur de Schmid maximal pour le glissement basal. Ces essais ont par ailleurs permis de déterminer la contrainte critique résolue pour le système de glissement basal pour Cr_2AlC à 350 MPa.

Les essais d'indentation Berkovich réalisés sur les sommets de micropiliers, dont le plan de base est debout, avaient pour but de caractériser la déformation induite dans le volume, en observant les structures émergentes sur les différentes faces du micropilier. Cependant, la déformation s'est propagée de façon très rapide à travers l'ouverture d'une fissure longitudinale qui a littéralement « ouvert » le micropilier en deux. Même si la configuration finale est impressionnante, les observations MET montrent que la déformation, et en particulier les très fortes courbures du cristal, s'explique uniquement par glissement de dislocations dans le plan de base. Ces dernières se sont arrangées sous forme d'empilements très denses, dans des plans distants les uns des autres d'une centaine de nanomètres. De petits murs de dislocations, constitués à chaque fois de quelques dislocations, ont aussi été observés dans les espaces séparant deux empilements parallèles.

Le résultat majeur de ce chapitre est, de nouveau, la mise en évidence du maclage de déformation dans la phase MAX Cr_2AlC monocristalline, lors d'essais de compression sur des micropiliers, avec le plan de base debout. Comme pour le chapitre précédent, nous avons caractérisé le maclage de famille $\{11\bar{2}4\}$ mais aussi celui de type $\{11\bar{2}2\}$. Cette seconde famille de maclage a aussi été mise en évidence dans le Chapitre 3, lors de la déformation par indentation Berkovich du Ti_2AlN polycristallin. Ce mode de déformation a été caractérisé de nouveau par les analyses des données d'orientation cristallographique obtenues par EBSD. Cette étude confirme ainsi que le maclage est bien un mécanisme de déformation qui peut être activé dans les phases MAX. La configuration retenue pour ces expériences de compression de micropiliers (plan de base debout) correspond à un cas particulier, où le facteur de Schmid sur le système de glissement basal est nul. On constate que le maclage permet alors, en opérant des réorientations locales du cristal initial, de générer des zones dans une orientation telle que le glissement basal y est à nouveau possible. Ainsi, après apparitions des macles, la déformation se poursuit avec l'apparition de nombreuses lignes de glissement basale dans les zones maclées. Il est à noter, grâce aux observations *in situ*, que pour tous les micropiliers ainsi testés, l'initiation de la plasticité se fait avant tout par activation de glissement dans un plan de type $\{1\bar{1}00\}$. Il s'agit très probablement de glissement de type $\langle 11\bar{2}0\rangle\{1\bar{1}00\}$, ce vecteur de Burgers étant le plus probable dans les phases MAX. La contrainte critique résolue sur ce système de glissement est ici évaluée à 2 GPa ce qui est très élevé, surtout en comparaison de la contrainte critique résolue sur le système basal, qui est de 350 MPa. Ce système est donc probablement observé, car le facteur de

Schmid sur le glissement basal est nul. Toutefois, cette première étape de la plasticité pose question. Pourquoi les macles n'apparaissent-elles pas directement ? Une des possibilités serait que le maclage soit initié à partir de configurations de dislocations spécifiques, résultant de l'activation du glissement $\langle 11\bar{2}0\rangle\{1\bar{1}00\}$. Une étude plus approfondie par MET sera nécessaire pour répondre à cette question. Notons que dans cette optique, une lame mince a d'ores et déjà été extraite du micropilier P-Cr-90-024, voir Figure 5-25 et sera étudiée prochainement.

Les observations de macles dans les phases MAX, rapportées dans cette thèse par indentation Berkovich, indentation sphérique et compression de micropiliers, montrent bien qu'il s'agit d'un mécanisme à prendre en compte pour ces matériaux. Or, le maclage dans les phases MAX n'a jamais été rapporté dans la littérature, pourtant abondante depuis 20 ans. Comme évoqué en Chapitre 1, l'une des raisons tient au fait que le maclage de déformation a été systématiquement exclu du débat, dès les premiers articles fondateurs sur les phases MAX (Barsoum and El-Raghy, 1999; Barsoum et al., 1999, 2001; El-Raghy et al., 1999; Murugaiah et al., 2004) et cela pour une mauvaise raison. L'article de Hess et Barrett (Hess and Barrett, 1949) qui a popularisé le concept de kink band expliquait que ce mode de déformation apparaissait dans les matériaux où il n'y avait pas de maclage. Or, des études postérieures ont montré la coexistence et la complémentarité des mécanismes de maclage et de kink band dans de nombreux métaux à structure hexagonale (Moore, 1955; Gektin et al., 1991). Les fait que des kink bands aient été rapidement identifiées dans les phases MAX a donc coupé court à toute tentative de rechercher du maclage.

De plus, comme en atteste l'ensemble des images présentées dans cette thèse, ces deux mécanismes, maclage et kink band, ont en commun de produire d'importante désorientation locale, amenant sur la base d'une simple observation (par exemple, en MEB) la confusion entre ces deux mécanismes. Il faut finalement s'intéresser aux angles de désorientations pour mettre en évidence le maclage. Ce dernier

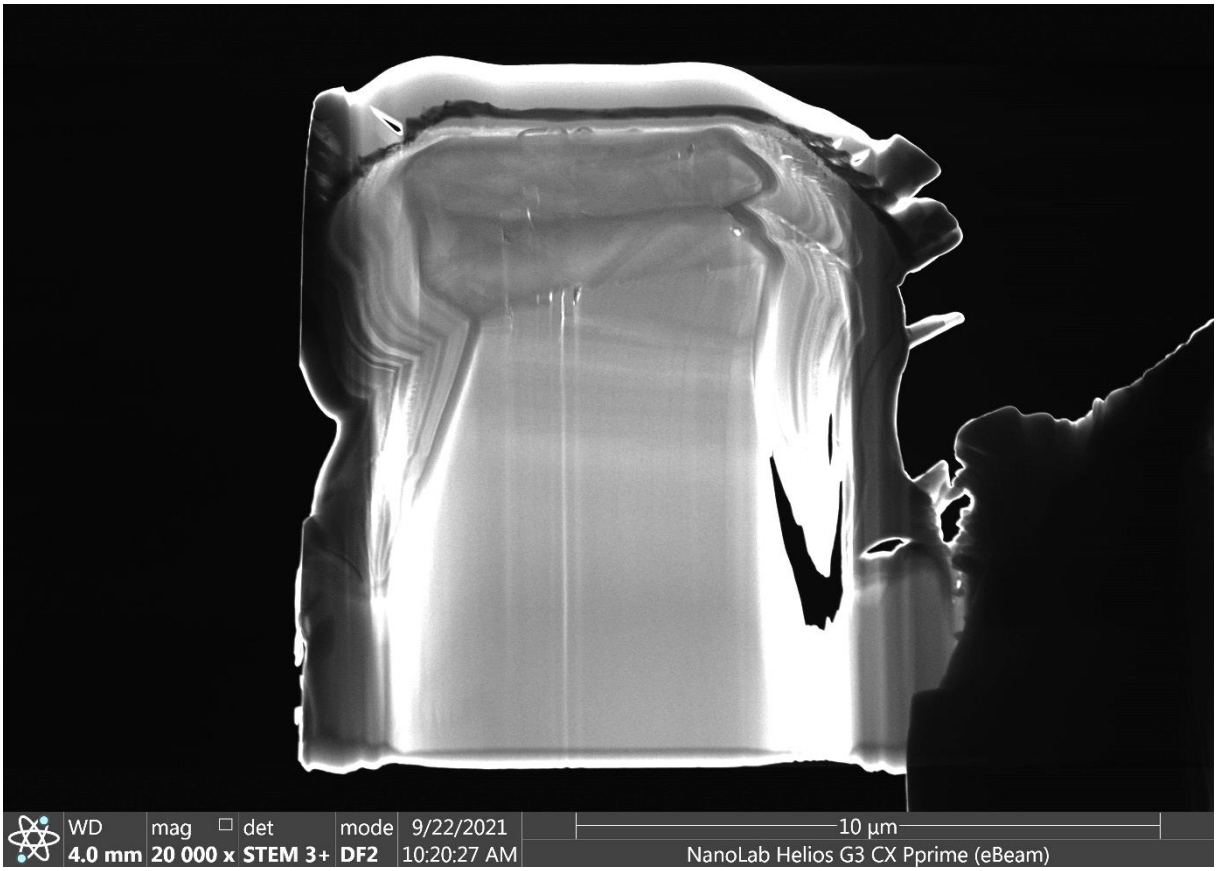


Figure 5-25 : Image STEM de la lame de microscopie extraite dans le micropilier P-Cr-90-024.

apparait clairement dès lors qu'on retrouve systématiquement le même angle de désorientation entre les différents domaines. Enfin, la caractérisation plus générale des orientations cristallographiques locales et les analyses de figure de pôles permettent de mettre en évidence clairement lorsqu'il s'agit de maclage.

La question de l'orientation du maclage et des liens entre macles et structures de dislocation reste encore à éclaircir. Comment les dislocations interagissent-elles avec les joints de macles ? Est-ce que les macles sont nucléées à partir de structures de dislocations particulières ? Est-ce qu'au contraire les joints de macle peuvent agir comme sources de dislocations ? Ces questions pourront probablement trouver des réponses à travers des études plus poussées par MET des interactions entre joints de macles et dislocations. Le fait de pouvoir maintenant générer des macles de façon relativement contrôlée (dans chaque cas les structures de macles sont extrêmement reproductibles) permettra d'optimiser les échantillons pour les futures études de MET.

Conclusion Générale

Le résultat principal de cette thèse est la mise en évidence du maclage de déformation dans les phases MAX. Différentes conditions expérimentales de déformation ont été utilisées sur différentes phases MAX : nanoindentation sur les phases MAX Ti_2AlN et Cr_2AlC, déformation par poinçon de micropiliers de Cr_2AlC. Différentes familles de macle ont été identifiées. Les analyses ont été réalisées de manière similaire dans toutes les études, à savoir grâce au couplage entre l'observation de surface et de volume complété par l'étude des données d'orientation cristallographique. Dans le Chapitre 3, la phase MAX caractérisée est le Ti_2AlN polycristallin, indentée avec une pointe Berkovich à haute température (800°C). Du maclage de type $\{11\bar{2}2\}$, avec différents variants, et du maclage de famille $\{11\bar{2}1\}$ ont été mis en évidence grâce aux données d'orientation cristallographique obtenues par ACOM-ASTAR. Les expériences ont été réalisées à différentes reprises dans les mêmes conditions, menant aux mêmes résultats et montrant ainsi leur grande reproductibilité. De nombreuses interactions ont été observées entre dislocations et macles, mais aussi entre macles, donnant naissance à du maclage secondaire. Toutes ces interactions ont conduit à une désorientation totale très complexe et difficile à caractériser en globalité.

Dans l'étude du Chapitre 4, de l'indentation sphérique à température ambiante a été réalisée sur la phase MAX Cr_2AlC monocristalline, dont le plan de base se trouvait à 90° de la surface d'indentation. Lors de cette étude, les macles étaient isolées les unes des autres dans le volume de déformation. Du maclage de famille $\{11\bar{2}4\}$ a été mis en évidence, avec trois variants différents. Il a aussi été possible d'obtenir une information tridimensionnelle d'une macle émergeant en surface grâce à la combinaison de toutes les techniques expérimentales utilisées.

Une troisième et dernière étude a été réalisée afin de caractériser le maclage de déformation dans un cas encore plus simple à analyser que la nanoindentation : la compression uniaxiale de micropiliers de Cr_2AlC monocristallins, dont le plan de base est perpendiculaire à la surface. Dans cette configuration, le glissement basal est complètement inhibé. Après déformation et observation par MEB, une analyse EBSD du volume de déformation à l'intérieur d'un micropilier a permis de caractériser, de nouveau, du maclage de déformation de type $\{11\bar{2}4\}$, constitué en une alternance de variants. Du maclage de déformation de famille $\{11\bar{2}2\}$ a aussi été mis en évidence. Cette deuxième famille a été générée par le cristal afin d'accommoder toute la déformation et ainsi résoudre les problèmes d'incompatibilité géométrique engendrés par la formation d'un seul type de macle. De nouveau, le maclage de déformation a été systématiquement observé dans les micropiliers déformés dans des conditions identiques montrant la reproductibilité de l'expérience.

Pour les trois types d'expériences, de nombreuses techniques ont été utilisées : nanoindentation, AFM, EBSD, MET, MEB et ACOM-ASTAR. Une complémentarité entre toutes les techniques expérimentales utilisées a pu être mise en avant. Ces techniques ont parfois amené à des conclusions redondantes, renforçant l'analyse et l'existence du maclage de déformation dans les phases MAX.

Le maclage n'est pas rapporté dans la littérature comme mode de déformation des phases MAX. Historiquement, dès les années 2000, les fortes désorientations observées dans les phases MAX ont été systématiquement interprétées comme des murs de dislocations formant des sous-joints de forte désorientation : les kink bands. Nos résultats ne remettent pas en cause l'existence des kink bands. De fait, ces organisations de dislocations dans des plans successifs ont été identifiées dans les microstructures de déformation observées dans ce travail : dans la phase MAX Ti_2AlN déformée par

indentation et à l'intérieur de domaines dans les micropiliers de Cr_2AlC. Cependant les kink bands ne permettent pas d'expliquer de fortes désorientations locales. En effet, théoriquement, les kink bands créent un angle de désorientation faible (inférieur à la vingtaine de degrés). De plus, si les mécanismes élémentaires liés au maclage ou au kink band sont différents, les microstructures finales sont relativement similaires. Les distinguer a nécessité dans ce travail, l'analyse croisée de différentes techniques et en particulier l'analyse des données d'orientation cristallographique. En effet, les joints de macles sont associés à des angles de désorientation parfaitement déterminés alors que les kink bands conduisent à une désorientation dépendant du nombre de dislocations impliquées.

Ce travail a également permis de mettre en évidence des systèmes de glissements nouveaux. Ainsi, la caractérisation par MET du défaut Échelle (L), sous l'empreinte d'indentation sphérique de Cr_2AlC monocristallin a mis en évidence du glissement dévié dans un nouveau système de glissement $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle\{\bar{1}103\}$. Ce défaut avait déjà été observé par Wada *et al*. dans la phase MAX Ti_2AlC, sous une empreinte d'indentation Berkovich, mais n'a pas été totalement caractérisé (Wada et al., 2018).

Dans le cadre des compressions des micropiliers dans une orientation (plan de base debout) inhibant totalement le glissement basal, nous avons observé que l'initiation de la plasticité était systématiquement liée à l'activation du glissement dans des plans de type $\{1\bar{1}00\}$. Cependant, rappelons que la contrainte critique résolue dans ce système est de l'ordre de 2 GPa, ce qui reste 6 fois supérieur à la contrainte critique résolue dans le système basal, déterminée dans le cas de micropiliers orientés plan de base à 45°. Il n'est donc pas surprenant que ce plan de glissement n'ait pas été rapporté dans la littérature jusqu'à présent.

Les observations *in situ* sur les micropiliers ont montré que le maclage de déformation n'apparait qu'après activation du glissement dans les plans $\{1\bar{1}00\}$. Ce constat pose la question des mécanismes d'activation du maclage et de façon générale des interactions entre macles et dislocations. D'ailleurs, les observations MET des microstructures de déformation autour des indentations sphériques dans la phase MAX Cr_2AlC ont mis en évidence, de fortes interactions entre macles et dislocations non identifiées. En particulier, il n'a pas été possible de déterminer si la macle est issue de configurations spécifiques de dislocations ou au contraire si la macle génère des sources de dislocations. La reproductibilité et la maitrise des structures de déformation générées, aussi bien par compression de micropiliers que par indentation sphérique, permettra de poursuivre cette étude sur des échantillons optimisés.

Enfin pour rappel, les phases MAX montrent un comportement hystérétique lors d'un cyclage mécanique. Ce comportement est aussi observé à l'échelle du monocristal, sur les courbes de nanoindentation ou sur les courbes de compression des micropiliers, ce qui suggère un mécanisme en lien avec la nature cristallographique des phases MAX. Depuis de nombreuses années, différents modèles, propres aux phases MAX, ont été proposés afin d'expliquer ce phénomène : incipient kink band, ripplocations,… L'observation de maclage dans les phases MAX rapportée dans cette thèse offre de nouvelles perspectives. Les mécanismes de maclage-démaclage sont connus pour être à l'origine de comportement mécanique hystérétique dans d'autres matériaux (Liu et al., 2006). Il n'est probablement pas nécessaire d'invoquer des modèles complexes ou exotiques pour expliquer ce phénomène particulier.

Pour tester le rôle potentiel du maclage de déformation dans le comportement hystérétique, plusieurs expériences sont envisagées : cycler en compression des micropiliers juste après apparition des premières macles ; réaliser des empreintes de nanoindentation (Berkovich) au voisinage d'un joint de macle (généré par indentation sphérique) afin de mettre en mouvement ce joint de macle et d'étudier le maclage-démaclage.

Annexe A

Réalisation de micropiliers de section carrée avec NanoBuilder

Cette annexe explique comment usiner un micropilier de section carrée avec le logiciel *NanoBuilder*. Les différentes étapes de réalisation expliquées sont : la prise en main du logiciel, la correction de la dérive et les paramètres utilisés.

A.1. Le Logiciel NanoBuilder

Pour réaliser les micropiliers dans le Cr_2AlC au FIB, le logiciel *NanoBuilder* a été utilisé. Ce logiciel permet de lancer des gravures avec le canon ionique, les unes à la suite des autres, de manière automatique et avec une correction de la dérive. Toutefois, les réglages de distance de travail (4 mm), de tilt (52°), de focus et d'astigmatisme doivent être effectués en amont, car le logiciel ne permet pas de le faire. Après avoir réalisé les réglages sur les canons, le logiciel est prêt à être utilisé en ajustant les paramètres suivants :

- Le courant ionique compris entre 1,1pA et 65nA.
- La taille de la couche
- La profondeur z de gravure qui détermine aussi le temps de gravure.
- Le nom de la source (Al, Platine électronique, Platine ionique …). Différentes sources sont programmées dans le logiciel de contrôle du FIB permettant un meilleur rendu.
- La forme de la gravure ainsi que sa taille et sa position : carré, ronde, rectangulaire …
- Le sens du balayage : Serpentine (BottomToTop, TopToBottom, LeftToRight et RightToLeft) et Circular (InsideToOutside et OutsideToInside).
- Le dwellTime qui est le temps où le faisceau reste sur chaque point
- L'overlap qui est le pourcentage de recouvrement entre chaque point

NanoBuilder fonctionne en couches, *i.e.* il faut lui définir autant de couches qu'il y aura d'étapes dans la gravure. Par exemple, pour la réalisation d'un micropilier s'il y a deux étapes de gravures (une pour la fosse et une pour le micropilier), il faut alors définir deux couches. Mais si du platine (ionique ou électronique) est déposé pour éviter que le matériau ne réagisse au contact des ions gallium, il faudra aussi lui définir une couche. C'est dans ces couches que l'on programme la taille, le courant utilisé, la profondeur de gravure, le nom de la source, le dwellTime ainsi que l'overlap. Ces paramètres sont à spécifier pour chaque étape. Ensuite dans ces couches seront définies des formes, qui seront gravées dans le sens de balayage choisi. Les formes et le sens du balayage sont à donner pour chaque couche. La Figure A-1 montre l'interface du logiciel *NanoBuilder* pour la réalisation d'un micropilier en trois étapes. Chaque couche possède une taille de 100 µm dans laquelle une forme pour la gravure a été rajoutée. Comme représenté en Figure A-1 des formes sont définies pour chaque couche et le rendu est visible instantanément. La Figure A-2 montre les paramètres à changer pour les couches (encadré

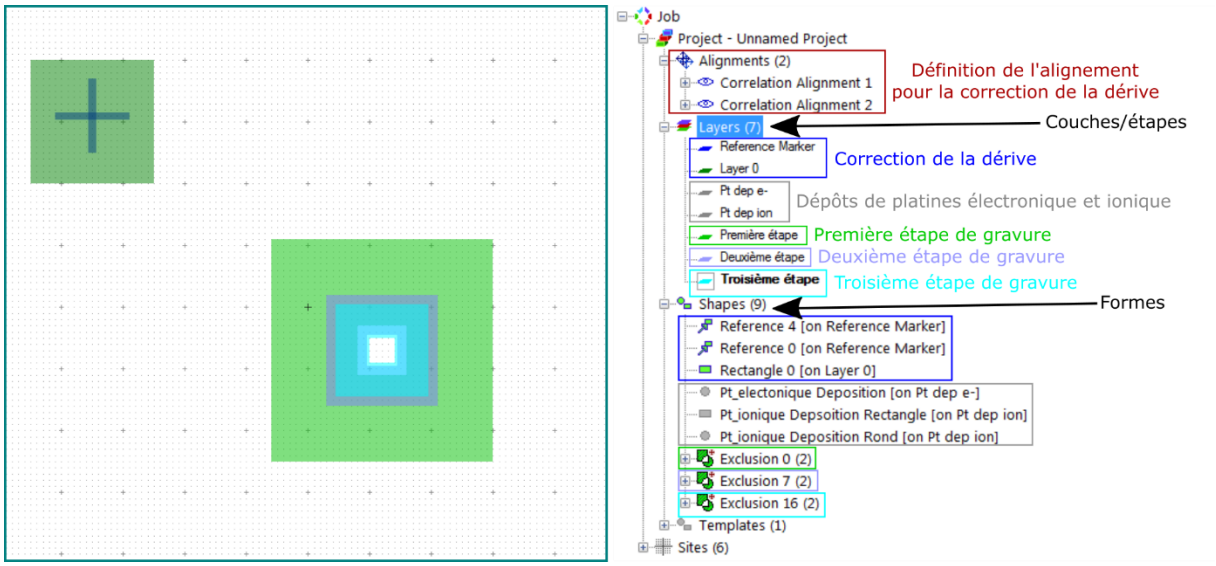


Figure A-1 : Images du logiciel NanoBuilder pour un exemple de fabrication de micropiliers en trois étapes avec une correction de la dérive. Les couches et les formes sont définies à droite et le rendu se trouve à gauche.

violet qui correspond à la deuxième étape de la Figure A-1) et pour les formes (rectangle vert qui montre les paramètres des formes de la première étape de la Figure A-1).

Quand une gravure est définie, par exemple un micropilier pour la Figure A-1, il est ensuite possible de faire un réseau, *i.e.* les micropiliers peuvent être lancés en réalisation à la suite les uns des autres pour un réseau prédéfini (ligne, colonne, carré …). Cette technique permet de faire des gravures sur un temps long, *e.g.* sur une nuit. Il suffit pour cela de rentrer les positions (x,y) pour chaque micropilier, comme montré en Figure A-3, un aperçu du réseau est ensuite fourni par le logiciel.

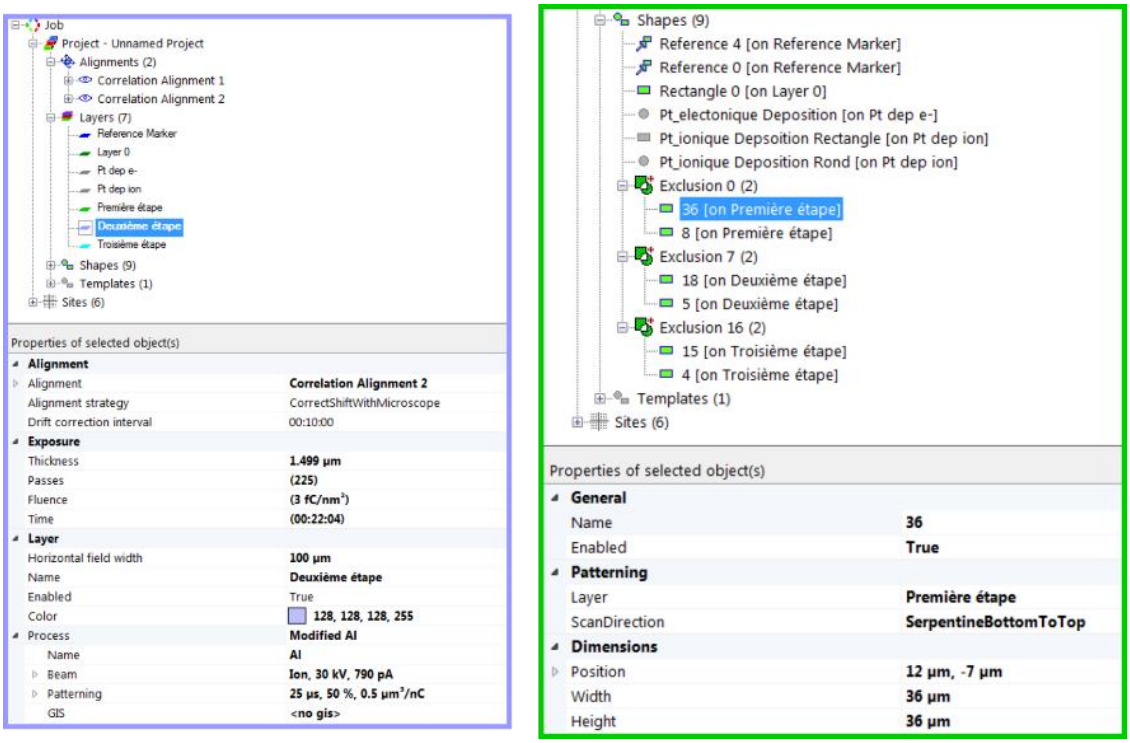


Figure A-2 : Paramètres à rentrer dans le logiciel NanoBuilder pour les couches (encadré violet) et pour les formes (encadré vert). Le rectangle violet correspond aux paramètres de la deuxième couche présentés en Figure A-1 et le rectangle vert pour ceux des formes de la première étape.

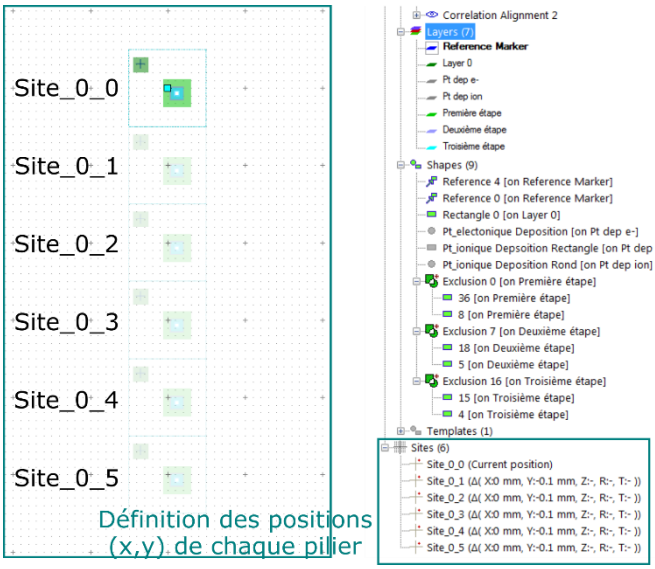


Figure A-3 : Aperçu du logiciel NanoBuilder pour la réalisation d'un réseau de six micropiliers en colonne. Les paramètres à sélectionner sont indiqués à droite et l'aperçu du réseau se trouve à gauche.

A.2. Correction de la dérive

Réaliser des gravures avec *NanoBuilder* peut s'avérer très long, il faut environ 3h pour faire un micropilier de section carrée de 4 µm, dans le Cr_2AlC, avec une hauteur d'environ 12 µm. De la dérive peut donc survenir lors de la gravure, ce qui ne donnera pas un résultat optimal. Il est donc important de pouvoir corriger cette dérive. Pour ce faire, une croix (deux rectangles, un à l'horizontale et l'autre à la verticale, montrés en Figure A-1) est réalisée, avec un courant ionique de 9 nA, afin de servir de repère. Un balayage viendra se faire dessus toutes les dix minutes, si la dérive est plus importante, cette valeur peut être baissée, mais le temps de gravure totale sera rallongé. La Figure A-4a) est une image de microscopie à balayage de la croix pour la correction de la dérive située par rapport à la fosse dans laquelle se trouve le micropilier. Cette croix est à reproduire pour chaque micropilier gravé. La Figure A-4b) montre un réseau carré de micropiliers où tous possèdent leurs propres croix. Toutefois, les contrastes obtenus sur les images MEB changent en fonction du courant ionique appliqué. Comme les étapes de gravure se font à différents courants, il est nécessaire de calibrer la croix pour chaque valeur de courant utilisée. Pour cela, rien de plus simple, il suffit d'aller dans « Alignment » puis dans « Correction Alignment », indiqué par un carré rouge sur la Figure A-1. Ensuite il faut choisir la valeur de courant de la couche dont l'alignement doit être effectué, puis acquérir l'image de la croix. Il faut ensuite sélectionner la surface de scan pour la croix (« scan area » en bleu clair représenté sur la Figure

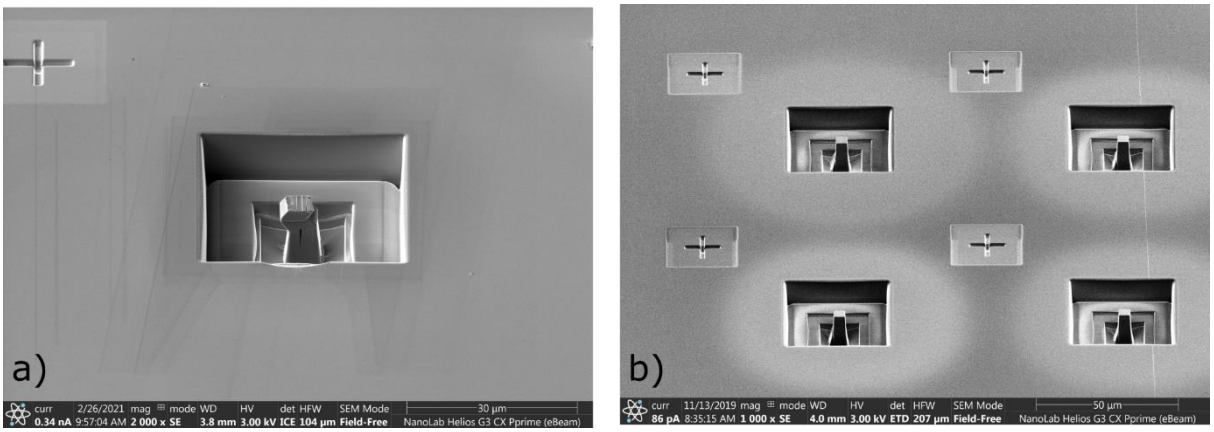


Figure A-4 : Images MEB ($T = 52°$) de la croix de repère pour la correction de la dérive pour : a) un micropilier et b) un réseau carré de micropiliers.

A-5) en la prenant la plus grande possible. Si l'image obtenue convient au niveau des contrastes, il faut tester cet alignement en cliquant sur la couche à aligner et en sélectionnant « Alignement Correction » puis « Test Alignment ». Un balayage de la croix sera effectué au courant de l'étape choisie. Il faut ensuite retourner dans « Alignment » et « Diagnostic » pour savoir si l'alignement est optimal, la valeur trouvée doit être la plus proche de 1. Si ce n'est pas le cas, il faut refaire les étapes précédentes. Si la calibration de la croix n'est pas suffisamment précise, le logiciel risque de ne pas reconnaître la croix ce qui arrêtera la gravure. Il est donc important de bien calibrer sa croix, et ce pour toutes les valeurs de courant utilisées.

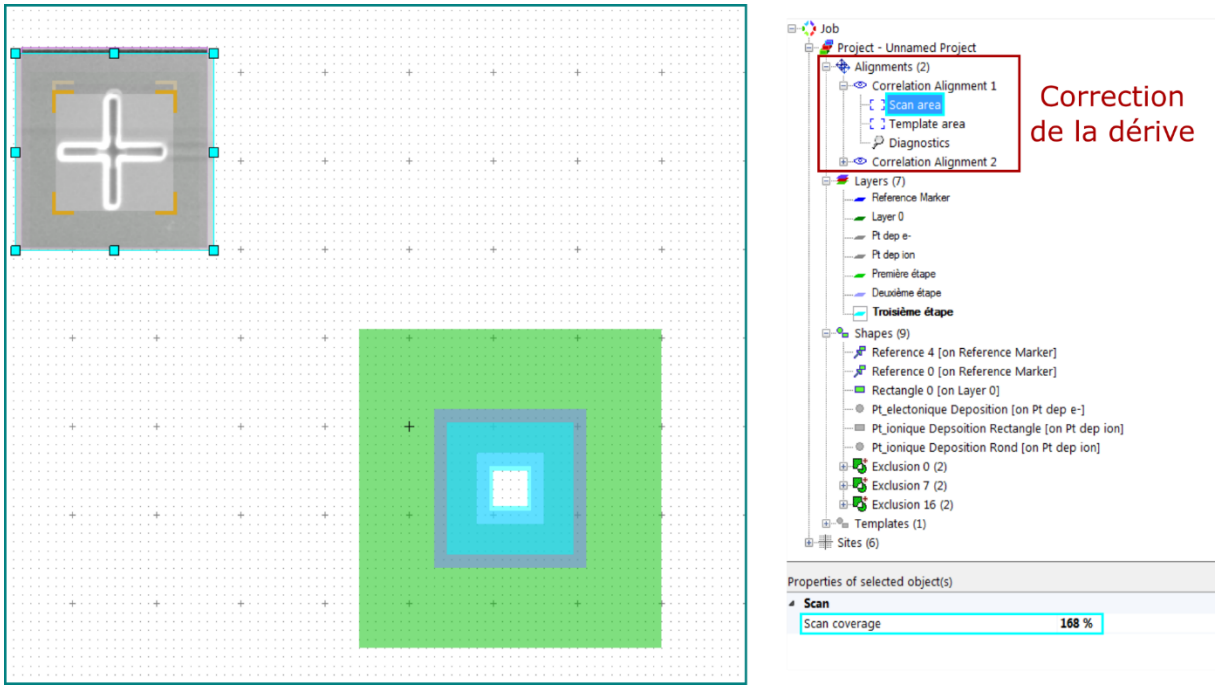


Figure A-5 : Image du logiciel NanoBuilder pour la réalisation du calibrage de la croix pour la correction de la dérive. Exemple donné pour un courant et pour la sélection du « scan area ».

A.3. Réalisation d'un micropilier de section carrée

Les micropiliers ont été réalisés en utilisant le logiciel *NanoBuilder* et en se servant de la croix de calibrage. Trois étapes sont nécessaires avec des courants différents pour l'obtention des micropiliers de section carrée de largeur d'environ 4 µm et de hauteur d'environ de 12 µm. Par ailleurs, les micropiliers se trouvent au milieu d'une fosse de section carré de largeur 36 µm en raison de la largeur du poinçon plat (environ 20 µm pour le U-NHT ainsi que pour le Alemnis Standard Assembly). Les trois étapes de gravure avec leurs paramètres sont données dans le Tableau A-1. La forme de gravure utilisée lors de ces étapes est une exclusion d'un carré dans un carré, *i.e.* un premier carré est défini, et un second, plus petit, est fixé au centre du premier « micropilier ». Il est à noter que le second « micropilier » n'est pas gravé. La Figure A-6 montre les schémas obtenus sous *NanoBuilder* de la forme d'exclusion des deux carrés pour les trois étapes de gravure. Les trois étapes correspondent à des stades différents pour la réalisation des micropiliers. La première étape se fait à un courant élevé afin d'exécuter la fosse. La deuxième étape sert à diminuer la largeur du micropilier ainsi qu'à définir plus précisément sa hauteur, en utilisant un courant plus faible. La troisième étape, quant à elle, permet d'avoir un micropilier final sans utiliser un courant trop élevé et facilite l'affinement de la taille du micropilier en enlevant le plus possible le « tapper » qui est apparu lors des étapes précédentes. La diminution du courant permet de ne pas avoir de déformation dans le micropilier. Cependant, faire

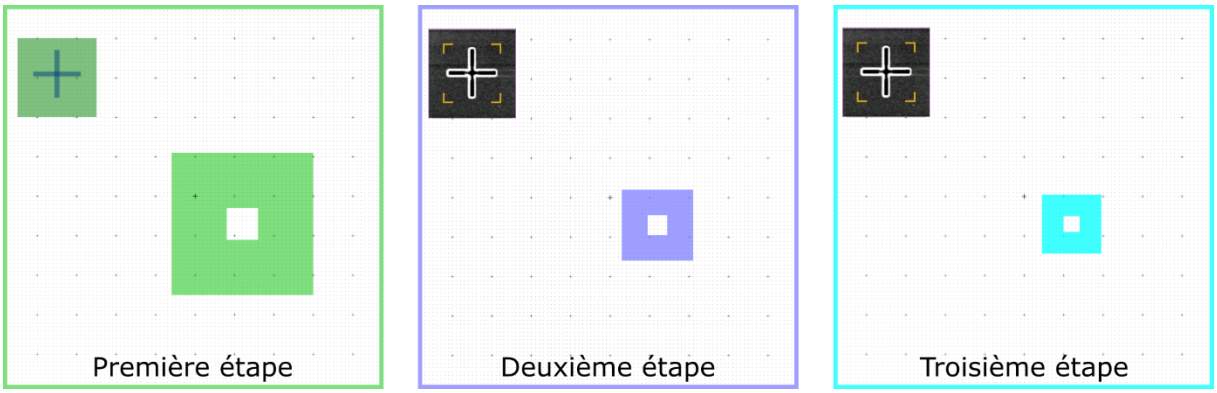


Figure A-6 : Aperçus sous NanoBuilder des formes des trois étapes de gravure pour la réalisation d'un micropilier. C'est la partie colorée des carrés qui sera gravée. Une image MEB de la croix de calibrage de la dérive est présente sur la deuxième et sur la troisième étape.

Paramètres	1ère étape	2ème étape	3ème étape
Nom de la source	Al	Al	Al
Courant	9 nA	790 pA	430 pA
Overlap	80 %	50 %	50 %
DwellTime	25 µs	25 µs	25 µs
Profondeur z (µm)	16 µm	1,5 µm	3,5 µm
Temps de gravure	~1h10	~20 min	~1h
Dimensions du carré extérieur (µm)	36 µm x 36 µm	18 µm x 18 µm	15 µm x 15 µm
Dimensions du carré intérieur (µm)	8 µm x 8 µm	5 µm x 5 µm	4 µm x 4 µm

Tableau A-1 : Paramètres de gravure des trois étapes nécessaires à la réalisation d'un micropilier de section carrée avec NanoBuilder.

toutes les étapes à un courant faible reviendrait à augmenter, de manière drastique, le temps de gravure du micropilier, ainsi que la dérive, mais aussi la redéposition. C'est pour cette raison que trois étapes ont été définies à des courants de plus en plus faibles pour la réalisation des micropiliers. La Figure A-7 montre un micropilier de section carrée obtenu avec la technique décrite ci-dessus.

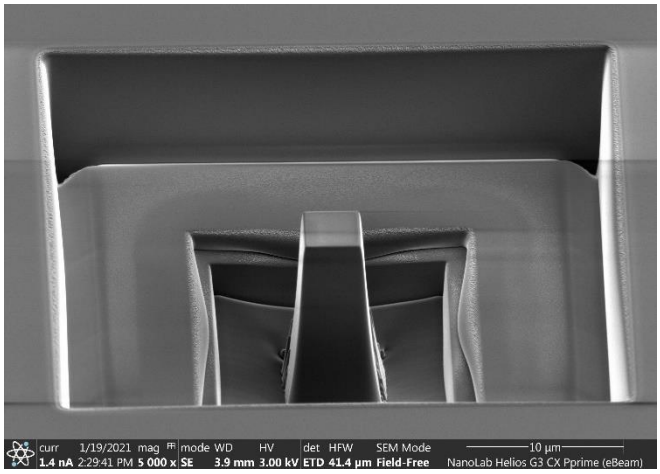


Figure A-7 : Image MEB (T=52°) d'un micropilier de Cr_2AlC.

Annexe B

Script utilisé sous MTEX pour les données ACOM-ASTAR et EBSD

Cette annexe donne le script MTEX qui a été utilisé pour exploiter les données ACOM-ASTAR présentées en Chapitre 3 et en Chapitre 4, ainsi que les données EBSD montrées en Chapitre 5. Différentes annotations ont été insérées dans le script pour une meilleure compréhension des commandes.

```
        %% Import Script for EBSD Data
        %% Specify Crystal and Specimen Symmetries
% crystal symmetry
CS = {...
  'notIndexed',...
  crystalSymmetry('622', [2.989 2.989 13.615], 'X||a', 'Y||b*', 'Z||c', 'mineral',
'Ti2AlN', 'color', 'light blue')};
% plotting convention
setMTEXpref('xAxisDirection','east');
setMTEXpref('zAxisDirection','intoPlane');
%% Specify File Names
% path to files
pname = 'C:\Users\sparen01\Desktop\MATLAB';
% which files to be imported
fname = [pname '\2B_Y-3.ang'];
%% Import the Data
% create an EBSD variable containing the data
ebsd = loadEBSD(fname,CS,'interface','ACOM','convertEuler2SpatialReferenceFrame');

        %% Détection des grains
% Angle de segmentation séparant deux angles, généralement 10 à 15°
seg_angle = 2;
% Minimum de points indexés par grain
min_points = 10;
% Restriction aux seuls points indexés
[grains,ebsd.grainId,ebsd.mis2mean]                                          =
calcGrains(ebsd('indexed'),'angle',seg_angle*degree);
% Enlever les petits grains qui ont moins du minimum de points indexés
grains = grains(grains.grainSize > min_points);
% Recalculer le modèle des grains en nettoyant les joints de grains avec
%moins du minimum de points indexés et pour des grains qui ont plus du
%minimum de points requis (e.g. 2°)
ebsd = ebsd(grains);
[grains,ebsd.grainId,ebsd.mis2mean]                                          =
calcGrains(ebsd('indexed'),'angle',seg_angle*degree);
% Tracer les données
```

```
plot(ebsd('ti'),ebsd('ti').orientations)
hold on
plot(grains.boundary)
hold off
%Dessiner le jdg des grains demandés en blanc et les numéroter
%hold on
%plot(grains([56,45]).boundary,'edgecolor','w','linewidth',2)
%text(grains([56,45]),{'1','2'})
%hold off
%Afficher le numéro de chaque grains
hold on
text(grains,int2str(grains.id))
hold off
%Définition du segment
%lineSec =  [809 1668; 981 1700];
%line(lineSec(:,1),lineSec(:,2),'linewidth',2)
%Profil
%ebsd_line = spatialProfile(ebsd('ti'),lineSec);
%close all

        %% Angle de désorientation donné par rapport à l'origine
%plot(ebsd_line.y,...
%  angle(ebsd_line(1).orientations,ebsd_line.orientations)/degree)
    % Angle de désorientation point par point
%hold all
%plot(0.5*(ebsd_line.y(1:end-1)+ebsd_line.y(2:end)),...
%  angle(ebsd_line(1:end-1).orientations,ebsd_line(2:end).orientations)/degree)
%hold off
%xlabel('y'); ylabel('Angle de désorientation en degrée')
%legend('Par rapport à l origine','Point par point')
%legend('Point par point')

        %% Sélection d'une zone de travail
%Définition de la zone
xmin=33;
xmax=634;
ymin=1019;
ymax=1726;
region=[xmin ymin xmax-xmin ymax-ymin];
%Visualisation de la zone
%rectangle('position', region, 'edgecolor', 'r', 'linewidth', 3)
% Sélection de la zone
condition = inpolygon(ebsd,region); % select indices by polygon
ebsd = ebsd(condition);
plot(ebsd('ti'),ebsd('ti').orientations)
plot(ebsd('ti'))

        %%Carte d'orientation
oM = ipfHSVKey(ebsd('Ti2AlN'))
oM.inversePoleFigureDirection = yvector;
color = oM.orientation2color(ebsd('Ti2AlN').orientations);
plot(ebsd('Ti2AlN'),color)
hold on
plot(grains.boundary)
hold off
```

```
        %%Carte de désorientation
%Euler [62,85,76] --> Angles d'Euler de la matrice
%o_ref = orientation('Euler',[62,85,76]*degree, ebsd('Ti2AlN').CS) % some reference
orientation, new syntax
%mori = o_ref .\ ebsd('Ti2AlN').orientations
%mangle = mori.angle/degree;
%plot(ebsd('Ti2AlN'),mangle)
%hold on
%plot(grains.boundary)
%hold off
%mtexColorbar

        %%Projection stéréographique entre deux grains. Chaque grain est représenté
%par une couleur
%'point', 1 --> représente aléatoirement une orientation du grain
%'point', 10 --> représente aléatoirement 10 orientations, ...
%'point','all' --> représente toutes les orientations du grain
h=Miller (1,1,-2,2,ebsd('ti').CS)
plotPDF(ebsd(grains(22)).orientations,h,'projection','eangle','points','all','Mark
erSize', 2,'MarkerFaceColor','r')
%hold on
%plotPDF(ebsd(grains(3)).orientations,h,'projection','eangle','points','all','Mark
erSize', 2,'MarkerFaceColor','r','add2all')
%hold off

        %% Figure de pole inverse
%oM = ipfHSVKey(ebsd('Ti2AlN'))
%oM.inversePoleFigureDirection = yvector;
%color = oM.orientation2color(ebsd('Ti2AlN').orientations);
%plot(ebsd('Ti2AlN'),color)

               %% Désorientation le long des joints de grains
% Définition de l'épaisseur de la ligne pour
%lw = 2;
% Considère un joint 'Ti'-'Ti'
%gB = grains.boundary('Ti','Ti');
%Réorganisation des segments de joints de grains jusqu'à ce qu'ils soient connectés.
%Deux avantages:
%1. Les tracés sont plus lisses.
%2.On peut considérer tous les segments en 3 lignes.
%gB = gB.reorder;
% Visualisation de l'angle de désorientation.
% Dessine les bords de l'angle de déso avec des lignes fines et noires.
%hold on
%plot(gB,'linewidth',lw+3);
%hold on
%plot(gB,gB.misorientation.angle./degree,'linewidth',lw);
%hold off
%mtexColorbar hsv
%mtexColorbar ('eastoutside','title', 'angle de desorientation en degree')
%a=size(gB.x)
%b=size(gB.y)
%c=size(gB.misorientation.axis)
%d=size(gB.misorientation.angle./degree)
```

```
%e=size(gB.midPoint)
%M=[gB.midPoint gB.misorientation.angle./degree]
%dlmwrite('angle_deso.txt',M, 'delimiter', '\t')

            %% Axe de désorientation le long des joints de grains
%axC = gB.misorientation.axis
%Axe en coordonnées spatiales
%axC.xyz
%Axe en indice de Miller
%axC.hkl
%a=size(axC.xyz)
%b=size(axC.hkl)
%A=[gB.midPoint axC.hkl]
%B=[gB.midPoint gB.misorientation.angle./degree axC.hkl]
%dlmwrite('axe_deso.txt',A, 'delimiter', '\t')
%dlmwrite('axe_angle.txt',B, 'delimiter', '\t')
            %% Crop sur un grain avec désorientation et profil
%Sélection du grain
%grain_selected = grains([56,57,55])
%Vérification de la taille des matrices (elles doivent être identiques)
%a=size(grain_selected.boundary.x)
%b=size(grain_selected.boundary.y)
%c=size(grain_selected.boundary.misorientation.angle)
%d = size(grain_selected.boundary.misorientation.axis)
%Liage des matrices et export
%M=[grain_selected.boundary.x                              grain_selected.boundary.y
grain_selected.boundary.misorientation.angle./degree]
%dlmwrite('miso_45_deg.txt', M, 'delimiter', '\t')
%M=[grain_selected.boundary.x                              grain_selected.boundary.y
grain_selected.boundary.misorientation.axis]
%dlmwrite('axis_56.txt', M, 'delimiter', '\t')
%plot(grain_selected.boundary,'linewidth',2)
%hold on
%plot(ebsd(grain_selected),ebsd(grain_selected).mis2mean.angle./degree)
%Trace la désorientation aux joints de grains
%hold on
%plot(grain_selected.boundary,grain_selected.boundary.misorientation.angle./degree
,'linewidth',7);
%hold off
%mtexColorbar
%o_ref  =  orientation('Euler',[92,87,75]*degree,  ebsd(grain_selected).CS)  %  some
reference orientation, new syntax
%mori = o_ref .\ ebsd(grain_selected).orientations
%mangle = mori.angle/degree;
%plot(ebsd(grain_selected),mangle)
%hold on
%plot(grain_selected.boundary,'linewidth',2)
%hold off
%Définition du segment
%lineSec =  [3284 1103;2646 1479];
%line(lineSec(:,1),lineSec(:,2),'linewidth',2)
%Profil
%ebsd_line = spatialProfile(ebsd(grain_selected),lineSec);
%close all
    % Angle de désorientation donné par rapport à l'origine
```

```
%plot(ebsd_line.y,...
  %angle(ebsd_line(1).orientations,ebsd_line.orientations)/degree)
    % Angle de désorientation point par point
%hold all
%plot(0.5*(ebsd_line.y(1:end-1)+ebsd_line.y(2:end)),...
 % angle(ebsd_line(1:end-1).orientations,ebsd_line(2:end).orientations)/degree)
%hold off
%xlabel('y'); ylabel('Angle de désorientation en degrée')
%legend('Par rapport à l origine','Point par point')

                        %% Angles de désorientation
 %Donne la désorientation entre 2 grains définis ainsi que leurs angles
%d'Euler (voir le résultat sur la page de compilation)
%ori1 = grains(93).meanOrientation
%ori2 = grains(67).meanOrientation
%angle(ori1, ori2) ./ degree
%c=axis(inv(ori1)*ori2,CS)
%Donne la distribution des angles de désorientation intragranulaire
%(mis2mean --> intragranular misorientation)
%mori=ebsd('Ti').mis2mean
%plotAngleDistribution(mori)
%Donne la distribution des angles de désorientation dans tout le fichier
%close all
%plotAngleDistribution(gB.misorientation)

                       %% Axe de désorientation en carte
%Visualisation des axes de désorientation dans les grains en focntion d'une
%couleur donnée par mori.axis (donne un triangle de couleur)
%Définition du code couleur
%close all
%mori=ebsd('Ti').mis2mean
%mori.axis
%oM = axisAngleColorKey(mori);
%plot(oM)
%Trace l'axe de désorientation dans les grains en fonction de la couleur
%définie au dessus
%plot(ebsd('Ti'),oM.orientation2color(mori))
%hold on
%plot(grains.boundary,'edgecolor','k','linewidth',2)
%hold off

                %% Figure de pôle avec les désorientations
%plot(oM)
%hold on
%plotIPDF(ebsd('Ti2AlN').orientations,oM.inversePoleFigureDirection,...
%  'MarkerSize',4,'MarkerFaceColor','none','MarkerEdgeColor','k')
%hold off

            %% Axe de désorientation le long des joints de grains
% Considère seulement les joints de deux segments.
%Sampling_N=2;
%gB = gB(1:Sampling_N:end);
%La commande suivante donne une matrice des orientations Nx2 qui contient
%pour chaque jdg l'orientation des deux côtés du joint.
%ori = ebsd(gB.ebsdId).orientations;
```

Script utilisé sous MTEX pour les données ACOM-ASTAR et EBSD

```
%Axes de désorientation en coordonées
%gB_axes = axis(ori(:,1),ori(:,2));
% Les axes sont dessinés avec la commande quiver.
%hold on
%quiver(gB,gB_axes,'linewidth',2,'color','k','autoScaleFactor',0.5)
%hold off

            %% Direction d'un plan représentée par une flèche
%Visualisation d'une direction particulière
%dir = grains.meanOrientation * Miller(1,-1,7,grains.CS);
%La longueur des vecteurs dépend du diamètre des grains
%len = 0.25*grains.diameter;
%Des flèches sont représentées en utilisant la commande quiver.
%On veut une échelle automoatique pour la longueur des fléches.
%hold on
%quiver(grains,len.*dir,'autoScale','off','color','black')
%hold off

            %% Maille cristallographique dans les grains
%cS = crystalShape.hex(ebsd.CS)
%hold on
%plot(grains,0.3*cS)
%hold off
```

Références Bibliographiques

Abbaschian, R., L. Abbaschian, and R. E. Reed-Hill, 2009, Physical metallurgy principles: Stamford, CT, Cengage Learning, 750 p.

Amini, S., A. Zhou, S. Gupta, A. DeVillier, P. Finkel, and M. W. Barsoum, 2008, Synthesis and elastic and mechanical properties of Cr_2GeC: Journal of Materials Research, v. 23, no. 8, p. 2157–2165, doi:10.1557/JMR.2008.0262.

Ando, D., J. Koike, and Y. Sutou, 2010, Relationship between deformation twinning and surface step formation in AZ31 magnesium alloys, 13: Acta Materialia, v. 58, no. 13, p. 4316–4324, doi:10.1016/j.actamat.2010.03.044.

Bao, L., C. Schuman, J.-S. Lecomte, M.-J. Philippe, X. Zhao, and C. Esling, 2011, A Study of Twin Variant Selection and Twin Growth in Titanium: ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, no. 10, p. 5.

Barsoum, M. W., 2013, MAX Phases : Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides: Wiley-VCH.

Barsoum, M. W., 2000, The Mn+1AXN Phases: A New Class of Solids; Prog. Solid St. Chem, v. 28, p. 81.

Barsoum, M. W., M. Ali, and T. El-Raghy, 2000, Processing and characterization of Ti2AlC, Ti2AlN, and Ti2AlC0.5N0.5, 7: Metallurgical and Materials Transactions A, v. 31, no. 7, p. 1857–1865, doi:10.1007/s11661-006-0243-3.

Barsoum, M. W., D. Brodkin, and T. El-Raghy, 1997, Layered machinable ceramics for high temperature applications, 5: Scripta Materialia, v. 36, no. 5, p. 535–541, doi:10.1016/S1359-6462(96)00418-6.

Barsoum, M. W., and T. El-Raghy, 1999, Room-temperature ductile carbides, 2: Metallurgical and Materials Transactions A, v. 30, no. 2, p. 363–369, doi:10.1007/s11661-999-0325-0.

Barsoum, M. W., and T. El-Raghy, 1996, Synthesis and characterization of a remarkable ceramic : Ti3SiC2: p. 7.

Barsoum, M. W., and T. El-Raghy, 2001, The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials: American Scientist, v. 89, p. 10.

Barsoum, M. W., L. Farber, and T. El-Raghy, 1999, Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of Ti3SiC2, 7: Metallurgical and Materials Transactions A, v. 30, no. 7, p. 1727–1738, doi:10.1007/s11661-999-0172-z.

Barsoum, M. W., P. Finkel, and T. El-Raghy, 2001, Ti3SiC2 and ice: p. 3.

Barsoum, M. W., and M. Radovic, 2011, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases: Annual Review of Materials Research, v. 41, no. 1, p. 195–227, doi:10.1146/annurev-matsci-062910-100448.

Barsoum, M. W., and M. Radovic, 2004, Mechanical Properties of the MAX Phases, *in* Encyclopedia of Materials: Science and Technology: Elsevier, p. 1–16, doi:10.1016/B0-08-043152-6/01931-8.

Barsoum, M. W., and G. J. Tucker, 2017, Deformation of layered solids: Ripplocations not basal dislocations: Scripta Materialia, v. 139, p. 166–172, doi:10.1016/j.scriptamat.2017.04.002.

Barsoum, M. W., T. Zhen, S. R. Kalidindi, M. Radovic, and A. Murugaiah, 2003, Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti3SiC2 to 1 GPa, 2: Nature Materials, v. 2, no. 2, p. 107–111, doi:10.1038/nmat814.

Barsoum, M. W., T. Zhen, A. Zhou, S. Basu, and S. R. Kalidindi, 2005, Microscale modeling of kinking nonlinear elastic solids, 13: Physical Review B, v. 71, no. 13, p. 134101, doi:10.1103/PhysRevB.71.134101.

Beausir, B., and J. Fundenberger, 2017, Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX Software: Univeristé de Lorraine-Metz.

Bei, G.-P., A. Guitton, A. Joulain, V. Brunet, S. Dubois, L. Thilly, and C. Tromas, 2013, Pressure-enforced plasticity in MAX phases: from single grain to polycrystal investigation, 15: Philosophical Magazine, v. 93, no. 15, p. 1784–1801, doi:10.1080/14786435.2012.755272.

Bell, R. L., and R. W. Cahn, 1957, The dynamics of twinning and the interrelation of slip and twinning in zinc crystals: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, v. 239, no. 1219, p. 494–521, doi:10.1098/rspa.1957.0058.

Benitez, R., W. H. Kan, H. Gao, M. O'Neal, G. Proust, and M. Radovic, 2016, Room temperature stress-strain hysteresis in Ti2AlC revisited: Acta Materialia, v. 105, p. 294–305, doi:10.1016/j.actamat.2015.12.004.

Bilby, B. A., and A. G. Crocker, 1965, The theory of the crystallography of deformation twinning: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, v. 288, no. 1413, p. 240–255, doi:10.1098/rspa.1965.0216.

Bilby, B. A., and A. R. Entwisle, 1954, The formation of mechanical twins: Acta Metallurgica, v. 2, p. 5.

Bozzolo, N., L. Chan, and A. D. Rollett, 2010, Misorientations induced by deformation twinning in titanium: p. 7.

Bradby, J. E., J. S. Williams, and M. V. Swain, 2004, Pop-in events induced by spherical indentation in compound semiconductors: Journal of Materials Research, v. 19, no. 1, p. 380–386, doi:10.1557/jmr.2004.19.1.380.

Brüsewitz, C., I. Knorr, H. Hofsäss, M. W. Barsoum, and C. A. Volkert, 2013, Single crystal pillar microcompression tests of the MAX phases Ti2InC and Ti4AlN3, 4: Scripta Materialia, v. 69, no. 4, p. 303–306, doi:10.1016/j.scriptamat.2013.05.002.

Burke, E. C., and W. R. Hibbard, 1952, Plastic Deformation of Magnesium Single Crystals: JOM, v. 4, no. 3, p. 295–303, doi:10.1007/BF03397694.

Christian, W., and S. Mahajant, 1995, Deformation Twinning: Progress in Materials Science, p. 157.

Churchman, A. T., 1954, The slip modes of titanium and the effect of purity on their occurrence during tensile deformation of single crystals: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, v. 226, no. 1165, p. 216–226, doi:10.1098/rspa.1954.0250.

Dingley, D., 2004, Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy: EBSD AND OIM: Journal of Microscopy, v. 213, no. 3, p. 214–224, doi:10.1111/j.0022-2720.2004.01321.x.

Douin, 2007, Introduction à la plasticité des matériaux cristallisés.

Drouelle, Joulain, Cormier, Gauthier-Brunet, Villechaise, Dubois, and Sallot, 2017, Deformation mechanisms during high temperature tensile creep of Ti3AlC2 MAX phase: Journal of Alloys and Compounds, v. 693, p. 622–630, doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.194.

Dubois, S., G. P. Bei, C. Tromas, V. Gauthier-Brunet, and P. Gadaud, 2010, Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties of Ti3Sn(1-x)AlxC2 MAX Phase Solid Solutions: International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 7, no. 6, p. 719–729, doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02554.x.

Edington, J. W., 1975, Electron Diffraction in the Electron Microscope: London, Macmillan Education UK, doi:10.1007/978-1-349-02595-4.

Eklund, P., M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman, 2010, The Mn+1AXn phases: Materials science and thin-film processing: Thin Solid Films, p. 28.

El-Raghy, T., M. W. Barsoum, A. Zavaliangos, and S. R. Kalidindi, 1999, Processing and Mechanical Properties of Ti3SiC2: II, Effect of Grain Size and Deformation Temperature, 10: Journal of the American Ceramic Society, v. 82, no. 10, p. 2855–2860, doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02167.x.

Farber, L., M. W. Barsoum, A. Zavaliangos, T. El-Raghy, and I. Levin, 1998, Dislocations and Stacking Faults in Ti3SiC2, 6: Journal of the American Ceramic Society, v. 81, no. 6, p. 1677–1681, doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02532.x.

Fischer-Cripps, A. C., 2011, Nanoindentation: New York, NY, Springer New York, Mechanical Engineering Series, doi:10.1007/978-1-4419-9872-9.

Frank, F. C., and A. N. Stroh, 1952, On the Theory of Kinking, 10: Proceedings of the Physical Society. Section B, v. 65, no. 10, p. 811–821, doi:10.1088/0370-1301/65/10/311.

Gektin, A. V., I. V. Gektina, and F. F. Lavrent'yev, 1991, The relation between kink formation and twinning in zinc single crystals: Phys. Met. Metall, v. 72, no. 3, p. 3.

Gilbert, C. J., D. R. Bloyer, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, A. P. Tomsia, and R. O. Ritchie, 2000, Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti3SiC2: Scripta Materialia, v. 42, no. 8, p. 761–767, doi:10.1016/S1359-6462(99)00427-3.

Gilman, J. J., 1954, Mechanism of ortho kink-band formation in Compressed Zinc Monocrystals: JOM, v. 6, no. 5, p. 621–629, doi:10.1007/BF03398884.

Griggs, J., A. C. Lang, J. Gruber, G. J. Tucker, M. L. Taheri, and M. W. Barsoum, 2017, Spherical nanoindentation, modeling and transmission electron microscopy evidence for ripplocations in Ti3SiC2: Acta Materialia, v. 131, p. 141–155, doi:10.1016/j.actamat.2017.03.055.

Gruber, J., A. C. Lang, J. Griggs, M. L. Taheri, G. J. Tucker, and M. W. Barsoum, 2016, Evidence for Bulk Ripplocations in Layered Solids, 1: Scientific Reports, v. 6, no. 1, p. 33451, doi:10.1038/srep33451.

Guillonneau, G., M. Mieszala, J. Wehrs, J. Schwiedrzik, S. Grop, D. Frey, L. Philippe, J.-M. Breguet, J. Michler, and J. M. Wheeler, 2018, Nanomechanical testing at high strain rates: New instrumentation for nanoindentation and microcompression: Materials & Design, v. 148, p. 39–48, doi:10.1016/j.matdes.2018.03.050.

Guitton, A., 2013, Mécanismes de déformation des phases MAX : une approche expérimentale multi-échelle: p. 167.

Guitton, Joulain, Thilly, and Tromas, 2012, Dislocation analysis of Ti2AlN deformed at room temperature under confining pressure, 36: Philosophical Magazine, v. 92, no. 36, p. 4536–4546, doi:10.1080/14786435.2012.715250.

Guitton, Joulain, Thilly, and Tromas, 2014, Evidence of dislocation cross-slip in MAX phase deformed at high temperature: Scientific Reports, v. 4, p. 6358.

Guitton, Van Petegem, Tromas, Joulain, Van Swygenhoven, and Thilly, 2014, Effect of microstructure anisotropy on the deformation of MAX polycrystals studied by in-situ compression combined with neutron diffraction, 24: Applied Physics Letters, v. 104, no. 24, p. 241910, doi:10.1063/1.4884601.

Haemers, J., R. Gusmão, and Z. Sofer, 2020, Synthesis Protocols of the Most Common Layered Carbide and Nitride MAX Phases: Small Methods, v. 4, no. 3, p. 1900780, doi:10.1002/smtd.201900780.

Han, J.-H., S.-S. Hwang, D. Lee, and S.-W. Park, 2008, Synthesis and mechanical properties of Ti3AlC2 by hot pressing TiCx/Al powder mixture: Journal of the European Ceramic Society, v. 28, no. 5, p. 979–988, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.015.

Hess, J. B., and C. S. Barrett, 1949, Structure and Nature of Kink Bands in Zinc.

Hettinger, J. D., S. E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum, 2005, Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M2AlC (M=Ti, Cr, Nb, and V): Physical Review B, v. 72, no. 11, p. 115120, doi:10.1103/PhysRevB.72.115120.

Higashi, Momono, Kishida, Okamoto, and Inui, 2018, Anisotropic plastic deformation of single crystals of the MAX phase compound Ti3SiC2 investigated by micropillar compression: Acta Materialia, v. 161, p. 161–170, doi:10.1016/j.actamat.2018.09.024.

Hirth, J. P., and J. Lothe, 1982, Theory of dislocations.

Horcas, I., R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, 2007, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology: Review of Scientific Instruments, v. 78, no. 1, p. 013705, doi:10.1063/1.2432410.

Hull, D., and D. J. Bacon, 2001, Introduction to dislocations: Oxford [Oxfordshire] ; Boston, Butterworth-Heinemann, 242 p.

Jaswon, M. A., and D. B. Dove, 1959, The crystallography of deformation twinning: p. 9.

Jeitschko, W., and H. Nowotny, 1966, Die Kristallstruktur von Ti3SiC ein neuer Komplexcarbid-Typ: p. 9.

Jeitschko, W., H. Nowotny, and F. Benesovsky, 1964, Carbides of formula T2MC: p. 6.

Jeitschko, W., H. Nowotny, and F. Benesovsky, 1963a, Die H-Phasen Ti2InC, Zr2InC, Hf2InC und Ti2GeC: p. 5.

Jeitschko, W., H. Nowotny, and F. Benesovsky, 1963b, Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase): p. 5.

Jeitschko, W., H. Nowotny, and F. Benesovsky, 1963c, Ti2AlN, eine stickstoffhaltige H-Phase: p. 3.

Jones, N. G., C. Humphrey, L. D. Connor, O. Wilhelmsson, L. Hultman, H. J. Stone, F. Giuliani, and W. J. Clegg, 2014, On the relevance of kinking to reversible hysteresis in MAX phases: Acta Materialia, v. 69, p. 149–161, doi:10.1016/j.actamat.2014.01.045.

Joulain, Thilly, and Rabier, 2008, Revisiting the defect structure of MAX phases: the case of Ti4AlN3: Philosophical Magazine, v. 88, p. 15.

Klassen-Neklyudova, M. V., 1964, Mechanical Twinning of Crystals: Boston, MA, Springer US, doi:10.1007/978-1-4684-1539-1.

Kooi, B. J., R. J. Poppen, N. J. M. Carvalho, J. Th. M. De Hosson, and M. W. Barsoum, 2003, Ti3SiC2: A damage tolerant ceramic studied with nano-indentations and transmission electron microscopy: Acta Materialia, v. 51, no. 10, p. 2859–2872, doi:10.1016/S1359-6454(03)00091-0.

Kushima, A., X. Qian, P. Zhao, S. Zhang, and J. Li, 2015, Ripplocations in van der Waals Layers, 2: Nano Letters, v. 15, no. 2, p. 1302–1308, doi:10.1021/nl5045082.

Lantreibecq, A., J.-Ph. Monchoux, E. Pihan, B. Marie, and M. Legros, 2018, Subgrains, micro-twins and dislocations characterization in monolike Si using TEM and in-situ TEM, 6: Materials Today: Proceedings, v. 5, no. 6, p. 14732–14747, doi:10.1016/j.matpr.2018.03.063.

Lapauw, Halim, Lu, Cabioc'h, Hultman, Barsoum, Lambrinou, and Vleugels, 2016, Synthesis of the novel Zr3AlC2 MAX phase: Journal of the European Ceramic Society, v. 36, no. 3, p. 943–947, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.011.

Li, Y., L. Wan, and K. Chen, 2015, A look-up table based approach to characterize crystal twinning for synchrotron X-ray Laue microdiffraction scans, 3: Journal of Applied Crystallography, v. 48, no. 3, p. 747–757, doi:10.1107/S1600576715004896.

Lin, Z. J., M. J. Zhuo, L. F. He, Y. C. Zhou, M. S. Li, and J. Y. Wang, 2006, Atomic-scale microstructures of Zr2Al3C4 and Zr3Al3C5 ceramics: Acta Materialia, v. 54, no. 14, p. 3843–3851, doi:10.1016/j.actamat.2006.02.052.

Liu, Favier, and Orgeas, 2006, Hysteretic Behavior of Ferroelasticity of NiTi in Shear: Journal of Intelligent Material Systems and Structures, v. 17, no. 12, p. 1121–1126, doi:10.1177/1045389X06065237.

Lorenz, D., A. Zeckzer, U. Hilpert, P. Grau, H. Johansen, and H. S. Leipner, 2003, Pop-in effect as homogeneous nucleation of dislocations during nanoindentation: Physical Review B, v. 67, no. 17, p. 172101, doi:10.1103/PhysRevB.67.172101.

Mason, T. A., J. F. Bingert, G. C. Kaschner, S. I. Wright, and R. J. Larsen, 2002, Advances in deformation twin characterization using electron backscattered diffraction data: Metallurgical and Materials Transactions A, p. 6.

Mokdad, F., D. L. Chen, and D. Y. Li, 2018, Twin-twin interactions and contraction twin formation in an extruded magnesium alloy subjected to an alteration of compressive direction: Journal of Alloys and Compounds, v. 737, p. 549–560, doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.043.

Molina-Aldareguia, J., 2003, Kink formation around indents in laminated Ti3SiC2 thin films studied in the nanoscale, 2: Scripta Materialia, v. 49, no. 2, p. 155–160, doi:10.1016/S1359-6462(03)00214-8.

Molina-Aldareguia, J. M., J. Emmerlich, J.-P. Palmquist, U. Jansson, and L. Hultman, 2003, Kink formation around indents in laminated Ti3SiC2 thin films studied in the nanoscale: Scripta Materialia, p. 6.

Mompiou, F., and R. Xie, 2021, Pycotem: An open source toolbox for online crystal defect characterization from TEM imaging and diffraction: Journal of Microscopy, v. 282, no. 1, p. 84–97, doi:10.1111/jmi.12982.

Moore, A. J. W., 1955, Twinning and accommodation kinking in zinc, 2: Acta Metallurgica, v. 3, no. 2, p. 163–169, doi:10.1016/0001-6160(55)90086-9.

Morris, J. R., H. Bei, G. M. Pharr, and E. P. George, 2011, Size Effects and Stochastic Behavior of Nanoindentation Pop In: Physical Review Letters, v. 106, no. 16, p. 165502, doi:10.1103/PhysRevLett.106.165502.

Murugaiah, A., M. W. Barsoum, S. R. Kalidindi, and T. Zhen, 2004, Spherical Nanoindentations and Kink Bands in Ti3SiC2, 4: Journal of Materials Research, v. 19, no. 4, p. 1139–1148, doi:10.1557/JMR.2004.0148.

Naguib, M., G. W. Bentzel, J. Shah, J. Halim, E. N. Caspi, J. Lu, L. Hultman, and M. W. Barsoum, 2014, New Solid Solution MAX Phases: (Ti0.5,V0.5)3AlC2, (Nb0.5,V0.5)2AlC, (Nb0.5,V0.5)4AlC3 and (Nb0.8,Zr0.2)2AlC: Materials Research Letters, v. 2, no. 4, p. 233–240, doi:10.1080/21663831.2014.932858.

Nave, M. D., and M. R. Barnett, 2004, Microstructures and textures of pure magnesium deformed in plane-strain compression: Scripta Materialia, p. 5.

Niewczas, M., 2010, Lattice correspondence during twinning in hexagonal close-packed crystals, 17: Acta Materialia, v. 58, no. 17, p. 5848–5857, doi:10.1016/j.actamat.2010.06.059.

Nizolek, T. J., M. R. Begley, R. J. McCabe, J. T. Avallone, N. A. Mara, I. J. Beyerlein, and T. M. Pollock, 2017, Strain fields induced by kink band propagation in Cu-Nb nanolaminate composites: Acta Materialia, v. 133, p. 303–315, doi:10.1016/j.actamat.2017.04.050.

Nowotny, H., 1971, Strukturchemie einiger verbindungen der übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn: p. 44.

Orowan, E., 1942, A TYPE OF PLASTIC DEFORMATION NEW IN METALS: Nature, v. 149, no. 3788, p. 643–644, doi:10.1038/149643a0.

Ouisse, T., E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, B. Doisneau, and D. Chaussende, 2013a, High temperature solution growth and characterization of Cr2AlC single crystals: Journal of Crystal Growth, v. 384, p. 88–95, doi:10.1016/j.jcrysgro.2013.09.021.

Ouisse, T., E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, B. Doisneau, and D. Chaussende, 2013b, High temperature solution growth and characterization of Cr2AlC single crystals: Journal of Crystal Growth, v. 384, p. 88–95, doi:10.1016/j.jcrysgro.2013.09.021.

Ouisse, T., L. Shi, B. A. Piot, B. Hackens, V. Mauchamp, and D. Chaussende, 2015, Magnetotransport properties of nearly-free electrons in two-dimensional hexagonal metals and application to the Mn+1 AXn phases: PHYSICAL REVIEW B, p. 12.

Pan, W., and S.-L. Shi, 2007, Microstructure and mechanical properties of Ti3SiC2/3Y-TZP composites by spark plasma sintering: Journal of the European Ceramic Society, v. 27, no. 1, p. 413–417, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.072.

Partridge, P. G., 1967, The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals: METALLURGICAL REVIEWS, p. 26.

Penn, and Banfield, 1999, Formation of rutile nuclei at anatase (112) twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania: American Mineralogist, v. 84, no. 5–6, p. 871–876, doi:10.2138/am-1999-5-621.

Poon, B., L. Ponson, J. Zhao, and G. Ravichandran, 2011, Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials: Journal of the Mechanics and Physics of Solids, v. 59, no. 10, p. 2238–2257, doi:10.1016/j.jmps.2011.03.012.

Price, P. B., 1961, Nonbasal Glide in Dislocation-Free Cadmium Crystals. II. The (11$\bar{2}$2) [$\bar{1}$1$\bar{2}$3] System: Journal of Applied Physics, v. 32, no. 9, p. 1750–1757, doi:10.1063/1.1728430.

Price, P. B., 1960, Pyramidal glide and the formation and climb of dislocation loops in nearly perfect zinc crystals: Philosophical Magazine, v. 5, no. 57, p. 873–886, doi:10.1080/14786436008238307.

Pürstl, J. T., H. O. Jones, T. E. J. Edwards, R. P. Thompson, F. Di Gioacchino, N. G. Jones, and W. J. Clegg, 2021, On the extraction of yield stresses from micro-compression experiments: Materials Science and Engineering: A, v. 800, p. 140323, doi:10.1016/j.msea.2020.140323.

Quey, R., 2009, Suivi de microtextures dans l'aluminium en grande déformation à chaud.

Rabe, R., J.-M. Breguet, P. Schwaller, S. Stauss, F.-J. Haug, J. Patscheider, and J. Michler, 2004, Observation of fracture and plastic deformation during indentation and scratching inside the scanning electron microscope: Thin Solid Films, v. 469–470, p. 206–213, doi:10.1016/j.tsf.2004.08.096.

Racault, C., F. Langlais, and R. Naslain, 1994, Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti3SiC2: Journal of Materials Science, v. 29, no. 13, p. 3384–3392, doi:10.1007/BF00352037.

Radovic, M., M. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S. Kalidindi, and E. Laracurzio, 2006, On the elastic properties and mechanical damping of Ti3SiC2, Ti3GeC2, Ti3Si0.5Al0.5C2 and Ti2AlC in the 300–1573K temperature range: Acta Materialia, v. 54, no. 10, p. 2757–2767, doi:10.1016/j.actamat.2006.02.019.

Randle, V., H. Davies, and I. Cross, 2001, Grain boundary misorientation distributions: Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 5, no. 1, p. 3–8, doi:10.1016/S1359-0286(00)00018-8.

Rauch, E. F., M. Véron, J. Portillo, D. Bultreys, Y. Maniette, and S. Nicolopoulos, 2008, Automatic Crystal Orientation and Phase Mapping in TEM by Precession Diffraction: p. 4.

Reed-Hill, R. E., W. H. Hartt, and W. A. Slippy, 1968, Double Accommodation Kinking and Growth of {11-21} Twins in Zirconium: Transactions of the Metallurgical Society of Aime, v. 242, p. 5.

Riley, D. P., E. H. Kisi, and D. Phelan, 2006, SHS of Ti3SiC2: ignition temperature depression by mechanical activation: Journal of the European Ceramic Society, v. 26, no. 6, p. 1051–1058, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.021.

Rosi, F. D., F. C. Perkins, and L. L. Seigle, 1956, Mechanism of Plastic Flow in Titanium at Low and High Temperatures: JOM, v. 8, no. 2, p. 115–122, doi:10.1007/BF03377654.

Sadeghpour, S., S. M. Abbasi, M. Morakabati, and L. P. Karjalainen, 2019, Effect of dislocation channeling and kink band formation on enhanced tensile properties of a new beta Ti alloy: Journal of Alloys and Compounds, v. 808, p. 151741, doi:10.1016/j.jallcom.2019.151741.

Schuster, J. C., H. Nowotny, and C. Vaccaro, 1980, The Ternary Systems: Cr-AI-C, V-Al-C, and Ti-AI-C and the Behavior of H-Phases (M2AlC): Journal of Solid State Chemistry, v. 32, p. 7.

Serra, A., and D. J. Bacon, 1995, Computer simulation of screw dislocation interactions with twin boundaries in H.C.P. metals, 12: Acta Metallurgica et Materialia, v. 43, no. 12, p. 4465–4481, doi:10.1016/0956-7151(95)00128-I.

Sokol, M., V. Natu, S. Kota, and M. W. Barsoum, 2019, On the Chemical Diversity of the MAX Phases: Trends in Chemistry, v. 1, no. 2, p. 210–223, doi:10.1016/j.trechm.2019.02.016.

Sun, Z., A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, and M. Barsoum, 2005, Microstructure and mechanical properties of porous TiSiC: Acta Materialia, v. 53, no. 16, p. 4359–4366, doi:10.1016/j.actamat.2005.05.034.

Suzuki, Kim, Mukai, Nagasawa, and Kogure, 2012, Quantitative XRD analysis of {110} twin density in biotic aragonites: Journal of Structural Biology, v. 180, no. 3, p. 458–468, doi:10.1016/j.jsb.2012.09.004.

Sylvain, W., 2016, Etude de la plasticité du monocristal de la phase MAX Ti2AlN par déformation aux petites échelles: Université de Poitiers.

Szewc, Pizzagalli, Brochard, and Clouet, 2016, Onset of plasticity in zirconium in relation with hydrides precipitation: Acta Materialia, v. 114, p. 126–135, doi:10.1016/j.actamat.2016.05.025.

Takagi, K., T. Mayama, Y. Mine, Y. L. Chiu, and K. Takashima, 2019, Extended ductility due to kink band formation and growth under tensile loading in single crystals of Mg-Zn-Y alloy with 18R-LPSO structure: Journal of Alloys and Compounds, v. 806, p. 1384–1393, doi:10.1016/j.jallcom.2019.07.344.

Tallman, D. J., L. He, J. Gan, E. N. Caspi, E. N. Hoffman, and M. W. Barsoum, 2017, Effects of neutron irradiation of Ti3SiC2 and Ti3AlC2 in the 121–1085 °C temperature range: Journal of Nuclear Materials, v. 484, p. 120–134, doi:10.1016/j.jnucmat.2016.11.016.

Tang, K., C. Wang, Y. Huang, Q. Zan, and X. Xu, 2002, A study on the reaction mechanism and growth of Ti3SiC2 synthesized by hot-pressing: Materials Science and Engineering A, p. 7.

Tian, W., K. Vanmeensel, P. Wang, G. Zhang, Y. Li, J. Vleugels, and O. Van der Biest, 2007, Synthesis and characterization of Cr2AlC ceramics prepared by spark plasma sintering: Materials Letters, v. 61, no. 22, p. 4442–4445, doi:10.1016/j.matlet.2007.02.023.

Tromas, C., P. Villechaise, V. Gauthier-Brunet, and S. Dubois, 2011, Slip line analysis around nanoindentation imprints in Ti3SnC2: a new insight into plasticity of MAX-: Philosophical Magazine, v. 91, p. 12.

Tzenov, N. V., and M. W. Barsoum, 2004, Synthesis and Characterization of Ti3AlC2, 4: Journal of the American Ceramic Society, v. 83, no. 4, p. 825–832, doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x.

Wada, Y., N. Sekido, T. Ohmura, and K. Yoshimi, 2018, Deformation Microstructure Developed by Nanoindentation of a MAX Phase Ti2AlC, 5: MATERIALS TRANSACTIONS, v. 59, no. 5, p. 771–778, doi:10.2320/matertrans.MBW201703.

Wang, L., W. Jiang, L. Chen, and S. Bai, 2004, Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Submicron TiC/SiC Composites through Spark Plasma Sintering: Journal of the American Ceramic Society, v. 87, no. 6, p. 1157–1160, doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01157.x.

Wang, L., J. Sabisch, and E. T. Lilleodden, 2016, Kink formation and concomitant twin nucleation in Mg–Y: Scripta Materialia, v. 111, p. 68–71, doi:10.1016/j.scriptamat.2015.08.016.

Wang, X. H., and Y. C. Zhou, 2002, Microstructure and properties of Ti3AlC2 prepared by the solid–liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process: Acta Materialia, v. 50, no. 12, p. 3143–3151, doi:10.1016/S1359-6454(02)00117-9.

Wright, S. I., and R. J. Larsen, 2002, Extracting twins from orientation imaging microscopy scan data: Journal of Microscopy, p. 9.

Wu, P. D., X. Q. Guo, H. Qiao, and D. J. Lloyd, 2015, A constitutive model of twin nucleation, propagation and growth in magnesium crystals: Materials Science and Engineering: A, v. 625, p. 140–145, doi:10.1016/j.msea.2014.11.096.

Xin, R., C. Guo, J. J. Jonas, G. Chen, and Q. Liu, 2017, Variant selection of {10-12}-{10-12} double twins during the tensile deformation of an AZ31 Mg alloy: Materials Science and Engineering: A, v. 700, p. 226–233, doi:10.1016/j.msea.2017.05.105.

Xu, S., M. Gong, X. Xie, Y. Liu, C. Schuman, J.-S. Lecomte, and J. Wang, 2017, Crystallographic characters of {11-22} twin-twin junctions in titanium, 11: Philosophical Magazine Letters, v. 97, no. 11, p. 429–441, doi:10.1080/09500839.2017.1402132.

Yoo, M. H., 1981, Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals, 3: Metallurgical Transactions A, v. 12, no. 3, p. 409–418, doi:10.1007/BF02648537.

Yu, R., Q. Zhan, L. L. He, Y. C. Zhou, and H. Q. Ye, 2003, Stacking faults and grain boundaries of Ti3SiC2: Philosophical Magazine Letters, v. 83, no. 5, p. 325–331, doi:10.1080/0950083031000104367.

Zhan, Chen, Radovic, and Srivastava, 2020, Non-classical crystallographic slip in a ternary carbide Ti2AlC, 7: Materials Research Letters, v. 8, no. 7, p. 275–281, doi:10.1080/21663831.2020.1748733.

Zhang, H., T. Hu, X. Wang, and Y. Zhou, 2020, Structural defects in MAX phases and their derivative MXenes: A look forward: Journal of Materials Science & Technology, v. 38, p. 205–220, doi:10.1016/j.jmst.2019.03.049.

Zhang, Y., Z. Li, C. Esling, J. Muller, X. Zhao, and L. Zuo, 2010, A general method to determine twinning elements, 6: Journal of Applied Crystallography, v. 43, no. 6, p. 1426–1430, doi:10.1107/S0021889810037180.

Zhang, Z., E. F. Rauch, and M. Véron, 2013, Twinning analyses in a magnesium alloy with tilting series scanning method using a TEM based orientation mapping system: Materials Letters, v. 111, p. 192–196, doi:10.1016/j.matlet.2013.08.072.

Zhang, Z. F., and Z. M. Sun, 2005, Shear fracture behavior of Ti3SiC2 induced by compression at temperatures below 1000°C: Materials Science and Engineering: A, v. 408, no. 1–2, p. 64–71, doi:10.1016/j.msea.2005.07.041.

Zhang, J., L. Wang, W. Jiang, and L. Chen, 2008, Effect of TiC content on the microstructure and properties of Ti3SiC2–TiC composites in situ fabricated by spark plasma sintering: Materials Science and Engineering: A, v. 487, no. 1–2, p. 137–143, doi:10.1016/j.msea.2007.12.004.

Zhang, H., X. Wang, P. Wan, X. Zhan, and Y. Zhou, 2015, Insights into High-Temperature Uniaxial Compression Deformation Behavior of Ti3AlC2: Journal of the American Ceramic Society, v. 98, no. 10, p. 3332–3337, doi:10.1111/jace.13746.

Zhang, Zhang, Hu, Zhan, Wang, and Zhou, 2016, On the small angle twist sub-grain boundaries in Ti3AlC2: Scientific Reports, v. 6, no. 1, p. 23943, doi:10.1038/srep23943.

Zhou, B., J. Tai, Y. Lu, and M. L. Sui, 2019, Dislocation-modified high index twinning mechanisms in deformed magnesium alloy: Journal of Alloys and Compounds, v. 787, p. 423–428, doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.079.

Zocco, T. G., R. I. Sheldon, M. F. Stevens, and H. F. Rizzo, 1989, Observations of twinning in alpha plutonium by transmission electron microscopy: Journal of Nuclear Materials, v. 165, no. 3, p. 238–246, doi:10.1016/0022-3115(89)90201-8.